

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6820754号
(P6820754)

(45) 発行日 令和3年1月27日 (2021.1.27)

(24) 登録日 令和3年1月7日 (2021.1.7)

(51) Int.Cl.	F I
D03D 15/513 (2021.01)	D O 3 D 15/12 Z
D03D 15/533 (2021.01)	D O 3 D 15/00 1 O 1
D03D 15/54 (2021.01)	D O 3 D 15/00 1 O 2 Z
D03D 15/37 (2021.01)	D O 3 D 15/00 B
D03D 15/40 (2021.01)	D O 3 D 15/00 C
請求項の数 14 (全 12 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2017-9265 (P2017-9265)	(73) 特許権者	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号
(22) 出願日	平成29年1月23日 (2017.1.23)	(74) 代理人	100169085 弁理士 為山 太郎
(65) 公開番号	特開2018-119221 (P2018-119221A)	(72) 発明者	島田 博樹 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 帝人株式会社内
(43) 公開日	平成30年8月2日 (2018.8.2)	(72) 発明者	岩下 憲二 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号 帝人株式会社内
審査請求日	令和1年10月30日 (2019.10.30)	審査官	相田 元
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 布帛および繊維製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

メタ型全芳香族ポリアミド繊維と導電性繊維を含む布帛であって、BS EN 1149-1:1995に規定される表面抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下であり、前記導電性繊維と、前記メタ型全芳香族ポリアミド繊維を含む紡績糸との合撚糸が、経方向および/または緯方向および/またはバイアス方向に所定の間隔を隔てて配されてなり、布帛を構成する全ての糸条にメタ型全芳香族ポリアミド繊維が含まれ、かつ前記合撚糸以外のベース生地を構成する全ての糸条に導電性繊維が含まれることを特徴とする布帛。

【請求項2】

JIS L0217-1995 103法により10回の洗濯を行った後において、BS EN 1149-1:1995に規定される表面抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下である、請求項1に記載の布帛。

【請求項3】

前記導電性繊維が、導電性成分が鞘部に配された芯鞘型複合繊維である、請求項1または請求項2に記載の布帛。

【請求項4】

前記間隔が1～10mmである、請求項1～3のいずれかに記載の布帛。

【請求項5】

前記メタ型全芳香族ポリアミド繊維において、残存溶媒量が0.1質量%以下である、請求項1～4のいずれかに記載の布帛。

10

20

【請求項 6】

前記メタ型全芳香族ポリアミド繊維において、結晶化度が 15 ~ 25 % の範囲内である、請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の布帛。

【請求項 7】

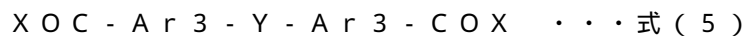
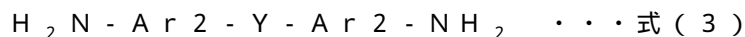
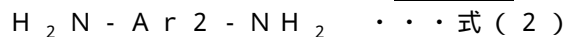
前記メタ型全芳香族ポリアミド繊維において、メタ型全芳香族ポリアミド繊維を形成するメタ型全芳香族ポリアミドが、下記の式 (1) で示される反復構造単位を含む芳香族ポリアミド骨格中に、反復構造の主たる構成単位とは異なる芳香族ジアミン成分、または芳香族ジカルボン酸ハライド成分を、第 3 成分として芳香族ポリアミドの反復構造単位の全量に対し 1 ~ 10 mol % となるように共重合させた芳香族ポリアミドである、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の布帛。



ここで、Ar1 はメタ配位または平行軸方向以外に結合基を有する 2 価の芳香族基である。

【請求項 8】

第 3 成分となる芳香族ジアミンが式 (2)、(3)、または芳香族ジカルボン酸ハライドが、式 (4)、(5) である、請求項 7 に記載の布帛。



ここで、Ar2 は Ar1 とは異なる 2 価の芳香族基、Ar3 は Ar1 とは異なる 2 価の芳香族基、Y は酸素原子、硫黄原子、アルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の原子又は官能基であり、X はハロゲン原子を表す。

【請求項 9】

前記メタ型全芳香族ポリアミド繊維がさらに、有機染料または有機顔料または無機顔料を含む、請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の布帛。

【請求項 10】

布帛がさらに、パラ型全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ポリベンズオキサゾール (PBO) 繊維、ポリベンズイミダゾール (PBI) 繊維、ポリベンズチアゾール (PBTZ) 繊維、ポリイミド (PI) 繊維、ポリスルホンアミド (PSA) 繊維、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK) 繊維、ポリエーテルイミド (PEI) 繊維、ポリアリレート (PAr) 繊維、メラミン繊維、フェノール繊維、フッ素系繊維、およびポリフェニレンスルフィド (PPS) 繊維からなる群より選択されるいずれか 1 種以上を含む、請求項 1 ~ 9 のいずれかに記載の布帛。

【請求項 11】

布帛がさらに、セルロース繊維、ポリオレフィン繊維、アクリル繊維、レーヨン繊維、コットン繊維、獣毛繊維、ポリウレタン繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、アセテート繊維およびポリカーボネート繊維からなる群より選択されるいずれか 1 種以上を含む、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の布帛。

【請求項 12】

布帛が、キャリア染色して着色されてなる、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の布帛。

【請求項 13】

布帛が紫外線吸収剤および/または反射剤を含む、請求項 1 ~ 12 のいずれかに記載の布帛。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれかに記載された布帛を用いてなり、防護服、消防防火服、消防活動服、救助服、ワークウェア、警察制服、自衛隊衣服、および軍服からなる群より選択されるいずれかの繊維製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

20

30

40

50

【 0 0 0 1 】

本発明は、難燃性および制電性に極めて優れる布帛および繊維製品に関する。

【 背景技術 】

【 0 0 0 2 】

従来、メタ型全芳香族ポリアミド繊維を含む布帛は難燃性に優れるため、作業服や消防服などの防護衣として用いられている（例えば、特許文献 1、特許文献 2）。一方で、難燃性だけでなく制電性にも極めて優れる布帛が要望されている。

しかしながら、難燃性および制電性に極めて優れる布帛はこれまであまり提案されていない。

【 先行技術文献 】

10

【 特許文献 】

【 0 0 0 3 】

【 特許文献 1 】 特開 2 0 1 4 - 2 2 1 9 5 5 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 1 5 - 9 4 0 4 3 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 4 】

本発明は上記の背景に鑑みなされたものであり、その目的は、難燃性および制電性に極めて優れる布帛を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

20

【 0 0 0 5 】

本発明者らは上記の課題を達成するため鋭意検討した結果、布帛を構成する繊維の種類や配置を巧みに工夫することにより難燃性および制電性に極めて優れる布帛が得られることを見出し、さらに鋭意検討を重ねることにより本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 6 】

かくして、本発明によれば「メタ型全芳香族ポリアミド繊維と導電性繊維を含む布帛であって、BS EN 1149-1:1995に規定される表面抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下であり、前記導電性繊維と、前記メタ型全芳香族ポリアミド繊維を含む紡績糸との合燃糸が、経方向および／または緯方向および／またはバイアス方向に所定の間隔を隔てて配されてなり、布帛を構成する全ての糸条にメタ型全芳香族ポリアミド繊維が含まれ、かつ前記合燃糸以外のベース生地を構成する全ての糸条に導電性繊維が含まれることを特徴とする布帛。」が提供される。

30

【 0 0 0 7 】

その際、JIS L 0217-1995 103法により10回の洗濯を行った後において、BS EN 1149-1:1995に規定される表面抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下であることが好ましい。また、前記導電性繊維が、導電性成分が鞘部に配された芯鞘型複合繊維であることが好ましい。また、前記間隔が1～10mmであることが好ましい。また、前記メタ型全芳香族ポリアミド繊維において、残存溶媒量が0.1質量%以下であることが好ましい。また、前記メタ型全芳香族ポリアミド繊維において、結晶化度が15～25%の範囲内であることが好ましい。また、前記メタ型全芳香族ポリアミド繊維において、メタ型全芳香族ポリアミド繊維を形成するメタ型全芳香族ポリアミドが、下記の式(1)で示される反復構造単位を含む芳香族ポリアミド骨格中に、反復構造の主たる構成単位とは異なる芳香族ジアミン成分、または芳香族ジカルボン酸ハライド成分を、第3成分として芳香族ポリアミドの反復構造単位の全量に対し1～10mol%となるように共重合させた芳香族ポリアミドであることが好ましい。

40



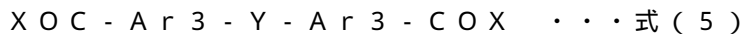
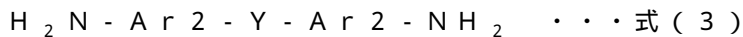
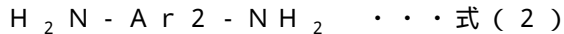
ここで、Ar1はメタ配位または平行軸方向以外に結合基を有する2価の芳香族基である。

【 0 0 0 8 】

その際、第3成分となる芳香族ジアミンが式(2)、(3)、または芳香族ジカルボン

50

酸ハライドが、式(4)、(5)であることが好ましい。



ここで、 Ar_2 は Ar_1 とは異なる2価の芳香族基、 Ar_3 は Ar_1 とは異なる2価の芳香族基、 Y は酸素原子、硫黄原子、アルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子又は官能基であり、 X はハロゲン原子を表す。

また、前記メタ型全芳香族ポリアミド繊維がさらに、有機染料または有機顔料または無機顔料を含むことが好ましい。

10

【0009】

本発明の布帛において、布帛がさらに、パラ型全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ポリベンズオキサゾール(PBO)繊維、ポリベンズイミダゾール(PBI)繊維、ポリベンズチアゾール(PBTZ)繊維、ポリイミド(PI)繊維、ポリスルホンアミド(PSA)繊維、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)繊維、ポリエーテルイミド(PEI)繊維、ポリアリレート(PAr)繊維、メラミン繊維、フェノール繊維、フッ素系繊維、およびポリフェニレンスルフィド(PPS)繊維からなる群より選択されるいずれか1種以上を含むことが好ましい。また、布帛がさらに、セルロース繊維、ポリオレフィン繊維、アクリル繊維、レーヨン繊維、コットン繊維、獣毛繊維、ポリウレタン繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、アセテート繊維およびポリカーボネート繊維からなる群より選択されるいずれか1種以上を含むことが好ましい。また、布帛が、キャリア染色して着色されてなることが好ましい。また、布帛が紫外線吸収剤および/または反射剤を含むことが好ましい。

20

【0010】

また、本発明によれば、前記の布帛を用いてなり、防護服、消防防火服、消防活動服、救助服、ワークウェア、警察制服、自衛隊衣服、および軍服からなる群より選択されるいずれかの繊維製品が提供される。

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、難燃性および制電性に極めて優れる布帛が得られる。

30

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。まず、本発明で用いるメタ型全芳香族ポリアミド繊維とは、その繰返し単位の85モル%以上がm-フェニレンイソフタルアミドであるポリマーからなる繊維である。かかるメタ型全芳香族ポリアミドは、15モル%未満の範囲内で第3成分を含んだ共重合体であってもよい。

このようなメタ型全芳香族ポリアミドは、従来から公知の界面重合法により製造することができ、そのポリマーの重合度としては、0.5g/100mlの濃度のN-メチル-2-ピロリドン溶液で測定した固有粘度(I.V.)が1.3~1.9dl/gの範囲のものが好ましく用いられる。

40

【0013】

上記メタ型全芳香族ポリアミドにはアルキルベンゼンスルホン酸オニウム塩が含有されていてもよい。アルキルベンゼンスルホン酸オニウム塩としては、ヘキシルベンゼンスルホン酸テトラブチルフォスフォニウム塩、ヘキシルベンゼンスルホン酸トリブチルベンジルフォスフォニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラフェニルフォスフォニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸トリブチルテトラデシルフォスフォニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルフォスフォニウム塩、ドデシルベンゼンスルホン酸トリブチルベンジルアンモニウム塩等の化合物が好ましく例示される。なかでもドデシルベンゼンスルホン酸テトラブチルフォスフォニウム塩、又はドデシルベンゼンスルホン酸トリブチルベンジルアンモニウム塩は、入手しやすく、熱的安定性も良好なうえ、N-メチル-

50

2 - ピロリドンに対する溶解度も高いため特に好ましく例示される。

【0014】

上記アルキルベンゼンスルホン酸オニウム塩の含有割合は、十分な染色性の改良効果を得るために、ポリ - m - フェニレンイソフタルアミドに対して2.5モル%以上、好ましくは3.0 ~ 7.0モル%の範囲にあるものが好ましい。

また、ポリ - m - フェニレンイソフタルアミドとアルキルベンゼンスルホン酸オニウム塩を混合する方法としては、溶媒中にポリ - m - フェニレンイソフタルアミドを混合、溶解し、それにアルキルベンゼンスルホン酸オニウム塩を溶媒に溶解する方法などが用いられそのいずれを用いてもよい。このようにして得られたドープは、従来から公知の方法により繊維に形成される。

10

【0015】

メタ型全芳香族ポリアミド繊維に用いるポリマーは、染着性や耐変褪色性を向上させる等目的で、下記の式(1)で示される反復構造単位を含む芳香族ポリアミド骨格中に、反復構造の主たる構成単位とは異なる芳香族ジアミン成分、または芳香族ジカルボン酸クロライド成分を、第3成分として芳香族ポリアミドの反復構造単位の全量に対し1 ~ 10mol%となるように共重合させることも可能である。



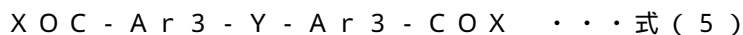
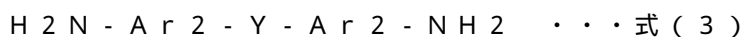
ここで、Ar1はメタ配位または平行軸方向以外に結合基を有する2価の芳香族基である。

【0016】

20

また、第3成分として共重合させることも可能であり、式(2)、(3)に示した芳香族ジアミンの具体例としては、例えば、p - フェニレンジアミン、クロロフェニレンジアミン、メチルフェニレンジアミン、アセチルフェニレンジアミン、アミノアニシジン、ベンジジン、ビス(アミノフェニル)エーテル、ビス(アミノフェニル)スルホン、ジアミノベンズアニリド、ジアミノアゾベンゼン等が挙げられる。式(4)、(5)に示すような芳香族ジカルボン酸ジクロライドの具体例としては、例えば、テレフタル酸クロライド、1,4 - ナフタレンジカルボン酸クロライド、2,6 - ナフタレンジカルボン酸クロライド、4,4' - ビフェニルジカルボン酸クロライド、5 - クロルイソフタル酸クロライド、5 - メトキシイソフタル酸クロライド、ビス(クロロカルボニルフェニル)エーテルなどが挙げられる。

30



ここで、Ar2はAr1とは異なる2価の芳香族基、Ar3はAr1とは異なる2価の芳香族基、Yは酸素原子、硫黄原子、アルキレン基からなる群から選ばれる少なくとも1種の原子又は官能基であり、Xはハロゲン原子を表す。

【0017】

また、メタ型全芳香族ポリアミド繊維の結晶化度は、染料の吸尽性がよく、より少ない染料でまたは染色条件が弱くても狙いの色に調整し易いという点で、5 ~ 35%であることが好ましい。さらには、染料の表面偏在が起こり難く耐変褪色性も高い点および実用上必要な寸法安定性も確保できる点で15 ~ 25%であることがより好ましい。

40

また、メタ型全芳香族ポリアミド繊維の残存溶媒量は、メタ型全芳香族ポリアミド繊維の優れた難燃性能を損なわない点で、0.1重量%以下(好ましくは0.001 ~ 0.1重量%)であることが好ましい。

【0018】

前記メタ型全芳香族ポリアミド繊維は以下の方法により製造することができ、特に後述する方法により、結晶化度や残存溶媒量を上記範囲とすることができる。

メタ型全芳香族ポリアミドポリマーの重合方法としては、特に限定する必要はなく、例えば特公昭35 - 14399号公報、米国特許第3360595号公報、特公昭47 - 1

50

0863号公報などに記載された溶液重合法、界面重合法を用いてもよい。

【0019】

紡糸溶液としては、とくに限定する必要はないが、上記溶液重合や界面重合などで得られた、芳香族コポリアミドポリマーを含むアミド系溶媒溶液を用いても良いし、上記重合溶液から該ポリマーを単離し、これをアミド系溶媒に溶解したものをを用いても良い。

ここで用いられるアミド系溶媒としては、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、ジメチルスルホキシドなどを例示することができるが、とくにN, N - ジメチルアセトアミドが好ましい。

【0020】

上記の通り得られた共重合芳香族ポリアミドポリマー溶液は、さらにアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩を含むことにより安定化され、より高濃度、低温での使用が可能となり好ましい。好ましくはアルカリ金属塩及びアルカリ土類金属塩がポリマー溶液の全重量に対して1重量%以下、より好ましくは0.1重量%以下である。その際、前記のような難燃剤を含ませることが好ましい。

紡糸・凝固工程においては、上記で得られた紡糸液（メタ型全芳香族ポリアミド重合体溶液）を凝固液中に紡出して凝固させる。

【0021】

紡糸装置としては特に限定されるものではなく、従来公知の湿式紡糸装置を使用することができる。また、安定して湿式紡糸できるものであれば、紡糸口金の紡糸孔数、配列状態、孔形状等は特に制限する必要はなく、例えば、孔数が1000～3000個、紡糸孔径が0.05～0.2mmのスフ用の多ホール紡糸口金等を用いてもよい。

また、紡糸口金から紡出する際の紡糸液（メタ型全芳香族ポリアミド重合体溶液）の温度は、20～90の範囲が適当である。

【0022】

繊維を得るために用いる凝固浴としては、実質的に無機塩を含まない、アミド系溶媒、好ましくはNMPの濃度が45～60質量%の水溶液を、浴液の温度10～50の範囲で用いる。アミド系溶媒（好ましくはNMP）の濃度が45質量%未満ではスキンが厚い構造となってしまう、洗浄工程における洗浄効率が低下し、繊維の残存溶媒量を低減させることが困難となる。一方、アミド系溶媒（好ましくはNMP）の濃度が60質量%を超える場合には、繊維内部に至るまで均一な凝固を行うことができず、このためやはり、繊維の残存溶媒量を低減させることが困難となる。なお、凝固浴中への繊維の浸漬時間は、0.1～30秒の範囲が適当である。

【0023】

引続き、アミド系溶媒、好ましくはNMPの濃度が45～60質量%の水溶液であり、浴液の温度を10～50の範囲とした可塑延伸浴中にて、3～4倍の延伸倍率で延伸を行う。延伸後、10～30のNMPの濃度が20～40質量%の水溶液、続いて50～70の温水浴を通して十分に洗浄を行う。

洗浄後の繊維は、温度270～290にて乾熱処理を施し、上記の結晶化度および残存溶媒量の範囲を満たすメタ型全芳香族アラミド繊維を得ることができる。

前記メタ型全芳香族アラミド繊維において、繊維は、長繊維（マルチフィラメント）でもよいし短繊維でもよい。特に、他の繊維と混紡する上で繊維長25～200mmの短繊維が好ましい。また、単繊維繊度としては1～5dtexの範囲が好ましい。

【0024】

また、本発明に用いる導電性繊維としては、導電性繊維の導電部の導電体として、カーボンブラック、導電性酸化チタン、導電性ウィスカー、およびカーボンナノチューブの少なくとも一つを含む繊維が好ましい。

導電性繊維の形態は、繊維全体が導電部からなる構造でもよいし、非導電部と導電部が芯鞘、サンドイッチ、偏芯などの断面形状を有していてもよい。導電部、非導電部を形成する樹脂は、繊維形成性を有していれば、特段限定されるものではない。具体的には、ナイロン樹脂では、6ナイロン、11ナイロン、12ナイロン、66ナイロンなどが挙げら

10

20

30

40

50

れる。また、ポリエステル樹脂では、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリシクロヘキサントレフタレートおよびこれらの共重合体や酸成分（テレフタル酸）の一部をイソフタル酸で置き換えたものなどが挙げられる。

【0025】

市販されている導電性繊維としては、帝人社製「メタリオン」（商品名）、ユニチカファイバー製「メガーナ」（商品名）、東レ社製「ルアナ」（商品名）、クラレ社製「クラカーボ」（商品名）などが例示される。

特に、導電性成分が鞘部に配された芯鞘型複合繊維が好ましい。かかる芯鞘型複合繊維としては、ソルシア社製「NO SHOCK（登録商標）」が好ましい。

10

本発明の布帛において、難燃性および制電性に極めて優れる布帛にする上で、前記導電性繊維が、メタ型全芳香族ポリアミド繊維を含む紡績系と合撚されて布帛に含まれることが好ましい。

その際、合撚の本数としては、導電性繊維1系条に対し、メタ型全芳香族ポリアミド繊維を含む紡績系の本数が2～5本（特に好ましくは2本）であることが好ましい。

【0026】

また、本発明の布帛において、前記導電性繊維と、メタ型全芳香族ポリアミド繊維を含む紡績系との合撚系が、経方向および／または緯方向および／またはバイアス方向に所定の間隔を隔てて配されていると、合撚系において導電性繊維が表面に露出するためさらに制電性が向上し好ましい。その際、前記間隔が1～10mmであることが好ましい。

20

また、前記合撚系以外のベース生地を構成する全てに導電性繊維が含まれている（すなわち、布帛を構成する全ての系条に導電性繊維が含まれる。）と、制電性がさらに向上し好ましい。

【0027】

また、布帛にさらに、メタ型全芳香族ポリアミド繊維、パラ型全芳香族ポリアミド繊維、全芳香族ポリエステル繊維、ポリベンズオキサゾール（PBO）繊維、ポリベンズイミダゾール（PBI）繊維、ポリベンズチアゾール（PBTZ）繊維、ポリイミド（PI）繊維、ポリスルホンアミド（PSA）繊維、ポリエーテルエーテルケトン（PEEK）繊維、ポリエーテルイミド（PEI）繊維、ポリアリレート（PAr）繊維、メラミン繊維、フェノール繊維、フッ素系繊維、ポリフェニレンスルフィド（PPS）繊維などの難燃繊維が含まれていることが好ましい。

30

その際、かかる難燃性繊維において限界酸素指数（LOI）が20以上であることが好ましい。

【0028】

また、布帛にさらに、セルロース繊維、ポリオレフィン繊維、アクリル繊維、レーヨン繊維、コットン繊維、獣毛繊維、ポリウレタン繊維、ポリ塩化ビニル繊維、ポリ塩化ビニリデン繊維、アセテート繊維、ポリカーボネート繊維などが含まれていると、吸水性、染色性、着用快適性などが付加され好ましい。

ここで、これらの繊維は混紡されていることが好ましい。その際、メタ型全芳香族ポリアミド繊維の優れた耐熱性と難燃性を発揮させるために、まずメタ型全芳香族ポリアミド繊維が50質量%以上であることが好ましい。より具体的な例としては、メタ型全芳香族ポリアミド繊維が50～98質量%、ポリエステル繊維が2～20質量%、セルロース系質量繊維が0～50%の混率として抗菌性の洗濯耐久性を向上させるとともに染色性と快適性を併せ持つようにすることもできる。また、布帛を構成する繊維に、難燃剤、紫外線吸収剤、反射剤などを含ませてもよい。

40

【0029】

本発明において、布帛の製造方法は特に限定するものではなく、公知のいかなる方法でも用いる可能である。例えば、上記繊維の紡績系を混綿して紡績系を得た後、単糸または双糸にてレピア織機などを用いて、綾織、平織などの組織に製織することが好ましい。経編または緯編などの編物でもよい。

50

【0030】

本発明の布帛は前記の構成を有するので、難燃性および制電性に極めて優れる。その際、制電性としては、BS EN 1149-1:1995に規定される表面抵抗率が $1 \times 10^{12} \Omega$ 以下（好ましくは $5.0 \times 10^{11} \Omega$ 以下、特に好ましくは $0.5 \times 10^{11} \sim 4.0 \times 10^{11} \Omega$ ）であることが肝要である。なお、「BS」は「British Standard」の略称である。また、表面抵抗率の単位は「 $\Omega/\square$ 」や「 $\Omega/\text{sq.}$ 」と表記されることもある。

かかる制電性は例えば、特定の導電性繊維と、メタ型全芳香族ポリアミド繊維を含む紡績糸との合撚糸をグリッド状または縞状に配し、該合撚糸以外のベース生地を構成する全ての糸条に導電性繊維が含ませることにより得られる。

10

【0031】

また、難燃性としては、JIS L 1091-1992 A-4法に規定される燃焼性測定において残炎時間が2.0秒以下（より好ましくは0.5秒以下）であることが好ましい。また、該燃焼性測定において、残ジンが2.0秒以下であることが好ましい。また、JIS L 1091-1992 A-4法に規定する布帛の炭化長が50mm以下（好ましくは20～50mm）であることが好ましい。また、JIS L 0217-1995、103法により10回（より好ましくは20回、特に好ましくは50回）の洗濯を行った後において、JIS L 1091-1992 A-4法で規定する布帛の炭化長が50mm以下（好ましくは20～50mm）であることが好ましい。

かかる難燃性は例えば、布帛を構成する全ての糸条にメタ型全芳香族ポリアミド繊維が含ませることにより得られる。

20

【0032】

次に、本発明の繊維製品は前記の布帛を用いてなる、防護服、消防防火服、消防活動服、救助服、ワークウェア、警察制服、自衛隊衣服、および軍服からなる群より選択されるいずれかの繊維製品である。かかる繊維製品は前記の布帛を用いているので、難燃性および制電性に極めて優れる。

【実施例】

【0033】

以下、実施例をあげて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらによって何ら限定されるものではない。なお、実施例中の各物性は下記の方法により測定したものである。

30

【0034】

(1) 布帛の難燃性（垂直燃焼試験）

JIS L 1091-1992 A-4法により残炎時間を測定した。

【0035】

(2) 布帛の制電性（表面抵抗）

BS EN 1149-1:1995により表面抵抗を測定した。その際、試料の大きさは40cm×40cmとし、温度23℃、湿度25%RHで調製し、印加し、直流電流を測定して表面抵抗率（ Ω ）を求めた。

【0036】

(3) 残存溶媒量

原繊維を約8.0g採取し、105℃で120分間乾燥させた後にデシケーター内で放冷し、繊維質量（M1）を秤量した。続いて、この繊維について、メタノール中で1.5時間、ソックスレー抽出器を用いて還流抽出を行い、繊維中に含まれるアミド系溶媒の抽出を行った。抽出を終えた繊維を取り出して、150℃で60分間真空乾燥させた後にデシケーター内で放冷し、繊維質量（M2）を秤量した。繊維中に残存する溶媒量（アミド系溶媒質量）は、得られるM1およびM2を用いて、下記式により算出した。

残存溶媒量（%）＝ $[(M1 - M2) / M1] \times 100$

40

【0037】

(4) 結晶化度

X線回折測定装置（リガク社製 RINT TTR III）を用い、原繊維を約1mm径

50

の繊維束に引きそろえて繊維試料台に装着して回折プロファイルを測定した。測定条件は、Cu-K α 線源(50kV、300mA)、走査角度範囲10~35°、連続測定0.1°幅計測、1°/分走査でおこなった。実測した回折プロファイルから空気散乱、非干渉性散乱を直線近似で補正して全散乱プロファイルを得た。次に、全散乱プロファイルから非晶質散乱プロファイルを差し引いて結晶散乱プロファイルを得た。結晶化度は、結晶散乱プロファイルの面積強度(結晶散乱強度)と全散乱プロファイルの面積強度(全散乱強度)から、次式により求めた。

結晶化度(%) = [結晶散乱強度 / 全散乱強度] $\times$ 100

【0038】

(5) 布帛の目付け

JIS L 1096により測定した。

【0039】

(6) 洗濯

JIS L0217-1998、103法により行った。

【0040】

[メタ型全芳香族ポリアミド繊維の製造]

メタ型全芳香族ポリアミド繊維は、次の方法で作製した。

特公昭47-10863号公報記載の方法に準じた界面重合法により製造した、固有粘度(I.V.)が1.9のポリメタフェニレンイソフタルアミド粉末20.0質量部を、-10に冷却したN-メチル-2-ピロリドン(NMP)80.0質量部中に懸濁させ、スラリー状にした。引き続き、懸濁液を60まで昇温して溶解させ、透明なポリマー溶液を得た。該ポリマー溶液に、ポリマー対比3.0質量%の2-[2H-ベンゾトリアゾール-2-イル]-4-6-ビス(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール粉末(水への溶解度:0.01mg/L)およびリン系難燃剤を混合溶解させ、減圧脱法して紡糸液(紡糸ドープ)とした。

【0041】

[紡糸・凝固工程]

上記紡糸ドープを、孔径0.07mm、孔数500の紡糸口金から、浴温度30の凝固浴中に吐出して紡糸した。凝固液の組成は、水/NMP=45/55(質量部)であり、凝固浴中に糸速7m/分で吐出して紡糸した。

【0042】

[可塑延伸浴延伸工程]

引き続き、温度40の水/NMP=45/55の組成の可塑延伸浴中にて、3.7倍の延伸倍率で延伸を行った。

【0043】

[洗浄工程]

延伸後、20の水/NMP=70/30の浴(浸漬長1.8m)、続いて20の水浴(浸漬長3.6m)で洗浄し、さらに60の温水浴(浸漬長5.4m)に通して十分に洗浄を行った。

【0044】

[乾熱処理工程]

洗浄後の繊維について、表面温度280の熱ローラーにて乾熱処理を施し、メタ型全芳香族ポリアミド繊維を得た。

【0045】

[原繊維の物性]

得られたメタ型全芳香族ポリアミド繊維の物性は、繊維度1.7dtex、残存溶媒量0.08質量%、結晶化度は19%であった。得られた原繊維を用いて、捲縮加工、カットを行い、長さ51mmのステープルファイバー(原綿)を得た。

その他の繊維原綿は下記の物を用いた。

ポリエステル繊維; 帝人ファイバー製ポリエチレンテレフタレート(PET)繊維

10

20

30

40

50

難燃レーヨン繊維；レンチング社製「Lenzing FR（登録商標）」
 パラ型全芳香族ポリアミド繊維；テイジンアラミド社製「トワロン（登録商標）」
 導電系（ナイロン）：ソルシア社製「NO SHOCK（登録商標）」
 （導電性カーボン微粒子を練り込んだ導電性成分が鞘部に配されたナイロン導電性系）
 【0046】

〔後加工〕

毛焼、精練、ファイナルセットにて後加工を行った。

【0047】

〔実施例1〕

メタ型全芳香族アラミド繊維（MA）（長さ51mm）、パラ型全芳香族ポリアミド繊維（PA）（長さ51mm）、導電系（AS）（長さ51mm）の各ステープルファイバーを、MA/PA/AS=93/5/2の比率で混紡した紡績糸40番手を2本と導電系1本の合計3本を合撚系し、織密度 経70本/25.4mm、緯56本/25.4mm、かつ導電系を含む3本合撚系を経緯とも5mmピッチに格子状（グリッド）に入れて製織し、目付け150g/m²の平織物を得た。その際、前記3本合撚系以外のベース生地を構成する糸条としては、メタ型全芳香族アラミド繊維（MA）（長さ51mm）、パラ型全芳香族ポリアミド繊維（PA）（長さ51mm）、導電系（AS）（長さ51mm）の各ステープルファイバーを、MA/PA/AS=93/5/2の比率で混紡した紡績糸40番手の双系（40/2）を用いた。

次いで、上記の方法で加工した。結果を表1に示す。

【0048】

〔実施例2〕

メタ型全芳香族アラミド繊維（MA）（長さ51mm）、パラ型全芳香族ポリアミド繊維（PA）（長さ51mm）、ポリエチレンテレフタレート繊維（PET）（長さ51mm）、導電系（AS）（長さ51mm）の各ステープルファイバーを、MA/PA/PET/AS=78/5/15/2の比率で混紡した紡績糸40番手を2本と導電系1本の合計3本を合撚系し、織密度 経70本/25.4mm、緯56本/25.4mm、かつ導電系を含む3本合撚系を経緯とも5mmピッチに格子状（グリッド）に入れて製織し、目付け150g/m²の平織物を得た。その際、前記3本合撚系以外のベース生地を構成する糸条としては、メタ型全芳香族アラミド繊維（MA）（長さ51mm）、パラ型全芳香族ポリアミド繊維（PA）（長さ51mm）、ポリエチレンテレフタレート繊維（PET）（長さ51mm）、導電系（AS）（長さ51mm）の各ステープルファイバーを、MA/PA/PET/AS=78/5/15/2の比率で混紡した紡績糸40番手の双系（40/2）を用いた。

【0049】

〔実施例3〕

メタ型全芳香族アラミド繊維（MA）（長さ51mm）、パラ型全芳香族ポリアミド繊維（PA）（長さ51mm）、難燃レーヨン繊維（FR Ry）（長さ51mm）、導電系（AS）（長さ51mm）の各ステープルファイバーを、MA/PA/PET/AS=78/5/15/2の比率で混紡した紡績糸40番手を2本と導電系1本の合計3本を合撚系し、織密度 経70本/25.4mm、緯56本/25.4mm、かつ導電系を含む3本合撚系を経緯とも5mmピッチに格子状（グリッド）に入れて製織し、目付け150g/m²の平織物を得た。その際、前記3本合撚系以外のベース生地を構成する糸条としては、メタ型全芳香族アラミド繊維（MA）（長さ51mm）、パラ型全芳香族ポリアミド繊維（PA）（長さ51mm）、難燃レーヨン繊維（FR Ry）（長さ51mm）、導電系（AS）（長さ51mm）の各ステープルファイバーを、MA/PA/PET/AS=78/5/15/2の比率で混紡した紡績糸40番手の双系（40/2）を用いた。

【0050】

〔実施例4～6〕

JIS L0217-1995 103法により布帛を洗濯50回行った以外は、実施

10

20

30

40

50

例 1 ~ 3 と同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 1 】

[比較例 1 ~ 3]

3 本合撚糸を用いないこと以外は実施例 1 ~ 3 と同様の操作を行った。

【 0 0 5 2 】

[比較例 4]

導電糸として芯部に導電性ポリマーを配した芯鞘型複合繊維に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

【 0 0 5 3 】

【表 1】

	素材混率 (%)	メタ型全芳香族ポリアミド繊維 (MA)		難燃性 JIS L1091A-4 法-1992	制電性 BS EN1149-1
		結晶化度 (%)	残留溶媒量 (質量%)	残炎時間 (s)	表面抵抗 (Ω)
実施例 1	MA92.5PA4.5AS3	19	0.08	0	3.5×10^{11}
実施例 2	MA77.5PA4.5PET15AS3	19	0.08	0	1.0×10^{11}
実施例 3	MA77.5PA4.5FRRy15AS3	19	0.08	0	2.0×10^{11}
実施例 4	MA92.5PA4.5AS3	19	0.08	0	1.2×10^{10}
実施例 5	MA77.5PA4.5PET15AS3	19	0.08	0	1.3×10^{11}
実施例 6	MA77.5PA4.5FRRy15AS2	19	0.08	0	1.8×10^{11}
比較例 1	MA94PA5AS1	19	0.15	0	1×10^{15}
比較例 2	MA79PA5PET15AS1	19	0.15	0	1×10^{15}
比較例 3	MA79PA5FRRy15AS1	19	0.15	0	1×10^{15}
比較例 4	MA92.5PA4.5AS3	19	0.08	0	3.2×10^{14}

【産業上の利用可能性】

【 0 0 5 4 】

本発明によれば、難燃性および制電性に極めて優れる布帛が提供され、その工業的価値は極めて大である。

10

20

フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
D 0 3 D	15/47	(2021.01)	D 0 3 D	15/00	D
D 0 3 D	15/20	(2021.01)	D 0 3 D	15/00	E
D 0 4 B	1/14	(2006.01)	D 0 4 B	1/14	
D 0 4 B	21/00	(2006.01)	D 0 4 B	21/00	B
D 0 1 F	8/04	(2006.01)	D 0 1 F	8/04	A
D 0 2 G	3/04	(2006.01)	D 0 2 G	3/04	
D 0 1 F	6/60	(2006.01)	D 0 1 F	6/60	3 7 1 Z
D 0 6 P	3/82	(2006.01)	D 0 6 P	3/82	F
A 4 1 D	31/26	(2019.01)	A 4 1 D	31/26	1 0 0
A 4 1 D	31/08	(2019.01)	A 4 1 D	31/08	
A 4 1 D	31/00	(2019.01)	A 4 1 D	31/00	5 0 3 F

- (56)参考文献 欧州特許出願公開第02410281(E P, A1)
 特開2016-145430(J P, A)
 特開2012-031524(J P, A)
 国際公開第2016/035638(WO, A1)
 特開平02-169781(J P, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

D 0 3 D 1 / 0 0 - 2 7 / 1 8
 A 4 1 D 3 1 / 0 0
 A 4 1 D 3 1 / 0 8
 A 4 1 D 3 1 / 2 6
 D 0 1 F 6 / 6 0
 D 0 1 F 8 / 0 4
 D 0 2 G 3 / 0 4
 D 0 4 B 1 / 1 4
 D 0 4 B 2 1 / 0 0
 D 0 6 P 3 / 8 2