

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5744178号

(P5744178)

(45) 発行日 平成27年7月1日(2015.7.1)

(24) 登録日 平成27年5月15日(2015.5.15)

(51) Int.Cl.	F I
<b>DO2G 3/04 (2006.01)</b>	DO2G 3/04
<b>DO3D 15/00 (2006.01)</b>	DO3D 15/00 D
<b>DO3D 15/12 (2006.01)</b>	DO3D 15/12 Z
<b>A41D 13/00 (2006.01)</b>	DO3D 15/00 I O I
<b>A41D 31/00 (2006.01)</b>	A41D 13/00 J
請求項の数 3 (全 14 頁) 最終頁に続く	

(21) 出願番号	特願2013-503819 (P2013-503819)	(73) 特許権者	390023674
(86) (22) 出願日	平成23年4月5日(2011.4.5)		イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
(65) 公表番号	特表2013-524038 (P2013-524038A)		アンド・カンパニー
(43) 公表日	平成25年6月17日(2013.6.17)		E. I. DU PONT DE NEMO
(86) 国際出願番号	PCT/US2011/031143		URS AND COMPANY
(87) 国際公開番号	W02011/126999		アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ
(87) 国際公開日	平成23年10月13日(2011.10.13)		ントン、マーケット・ストリート 100
審査請求日	平成26年3月31日(2014.3.31)		7
(31) 優先権主張番号	12/756,513	(74) 代理人	100092093
(32) 優先日	平成22年4月8日(2010.4.8)		弁理士 辻居 幸一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 快適性が改善されたフラッシュ火災およびアーク防護のための結晶化メタ-アラミド混紡品

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アークおよび火災防護に使用するための糸であって、

(a) 結晶化度が少なくとも20%であるメタ-アラミド繊維を50~80重量%、

(b) 難燃レーヨン繊維を10~30重量%、

(c) モダクリル繊維を10~20重量%、

(d) パラ-アラミド繊維を0~5重量%、および

(e) 帯電防止繊維を0~3重量%

から基本的になり、

前記百分率が、成分(a)、(b)、(c)、(d)、および(e)を基準とする、糸。 10

## 【請求項 2】

アークおよび火災防護に使用するのに適した布帛であって、

(a) 結晶化度が少なくとも20%であるメタ-アラミド繊維を50~80重量%、

(b) 難燃レーヨン繊維を10~30重量%、

(c) モダクリル繊維を10~20重量%、

(d) パラ-アラミド繊維を0~5重量%、および

(e) 帯電防止繊維を0~3重量%

から基本的になる糸を含み、

前記百分率が、成分(a)、(b)、(c)、(d)、および(e)を基準とし、

前記布帛の目付が186.5~237グラム毎平方メートル(5.5~7オンス毎平方ヤ 20

ード)の範囲にある、布帛。

【請求項3】

アークおよび火炎防護に使用するのに適した衣服であって、

(a) 結晶化度が少なくとも20%であるメタ-アラミド繊維を50~80重量%、

(b) 難燃レーヨン繊維を10~30重量%、

(c) モダクリル繊維を10~20重量%、

(d) パラ-アラミド繊維を0~5重量%、および場合によっては

(e) 帯電防止繊維を0~3重量%

から基本的になる布帛を含み、

前記百分率が、成分(a)、(b)、(c)、(d)、および(e)を基準とし、

前記布帛の目付が186.5~237グラム毎平方メートル(5.5~7オンス毎平方ヤード)の範囲にある、衣服。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アーク、火炎、およびフラッシュ火災(flash fire)防護性を有するのみならず快適性も改善された布帛の製造に有用な混紡糸に関する。本発明はまた、この種の布帛から製造された衣服にも関する。

【0002】

作業者を防護衣によってフラッシュ火災の可能性から防護しようとする場合、考慮すべき重要な事項は実際に火炎に暴露される時間である。一般に、「フラッシュ」火災という用語は、火炎暴露が非常に短時間(数秒間程度)であるという理由で使用されている。さらに、わずか1秒間の差は小さいように思われるが、火炎に暴露された場合は、火炎暴露時間が1秒長くなることで火傷に大変な差が生じる可能性がある。

【0003】

フラッシュ火災における素材の性能は、ASTM F1930の試験手順を用いて、試験用機器を装備したマネキンを使用することによって測定することができる。マネキンに被測定素材の衣服を着用させた後、バーナーの火炎に暴露する。マネキン全体に分布した温度センサーが、人体が同じ量の火炎に暴露された場合に体感するであろう温度として、マネキンの局部温度を測定する。標準的な火炎強度を想定し、人間が受けるであろう火傷の程度(すなわち、第1度、第2度等)および火傷を受ける体の割合をマネキンの温度データから求めることができる。

【0004】

Zhuらに付与された米国特許第7,348,059号明細書には、アークおよび火炎防護用布帛および衣服に使用するためのモダクリル/アラミド繊維混紡品が開示されている。このような混紡品は、概してモダクリル繊維含有量が高く(40~70重量%)、結晶化度が少なくとも20%であるメタ-アラミド繊維(10~40重量%)およびパラ-アラミド繊維(5~20重量%)の含有量がより低い。このような混紡品から作製された布帛および衣服は、電気アークおよびフラッシュ火炎暴露から最長で3秒間の防護を提供する。Zhuに付与された米国特許出願公開第2005/0025963号明細書には、少なくとも1種のアラミドステープル繊維を10~75部、少なくとも1種のモダクリルステープル繊維を15~80重量部、および少なくとも1種の脂肪族ポリアミドステープル繊維を5~30重量部の混紡品から作製された、難燃性が改善された混紡品、糸、布帛、および衣料の物品が開示されている。この混紡品は、混紡品中の可燃性脂肪族ポリアミド繊維の比率が高いことから、186.5~237グラム毎平方メートル(5.5~7オンス毎平方ヤード)の範囲の布帛ではカテゴリー2のアーク等級(arc rating)が得られないであろう。Lovasickらに付与された米国特許第7,156,883号明細書には、非晶質メタ-アラミド繊維、結晶化メタ-アラミド繊維、および難燃性セルロース系繊維を含み、メタ-アラミド繊維が50~85重量%であり、メタ-アラミド繊維の3分の1~3分の2が非晶質であり、メタ-アラミド繊維の3分の2~3分の1が

10

20

30

40

50

結晶性である、混織品、布帛、および防護服が開示されている。この場合も同様に、このような混織品から作製された布帛は、186.5～237グラム毎平方メートル（5.5～7オンス毎平方ヤード）の範囲の布帛でカテゴリー2のアーク等級は得られないであろう。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

NFPA 2112 標準に準拠するフラッシュ火災用防護衣に要求される最低限の性能は、3秒間の火災暴露による体の火傷が50%未満となることである。フラッシュ火災は一部の産業従事者にとって非常に現実的な脅威であり、また、個人が火災に巻き込まれるであろう時間を完全に予測することは不可能であるため、防護衣用布帛および衣服のフラッシュ火災性能に何らかの改善を施すことによって生命が助かる可能性がある。特に、3秒間を超えて、例えば4秒間以上火災に暴露された場合の防護性が向上した防護衣を提供することができた場合、このことは、暴露可能な時間が33%以上も延長されることを表している。フラッシュ火災は作業者が経験する可能性のある熱的な脅威の中で最も過酷なものの1つであり、このような脅威は単純な火災暴露よりもはるかに深刻である。

【0006】

残念なことに、この種の防護衣の性能を向上させると着用時の不快感が増大する可能性があり、既に緊張に曝されている緊急作業従事者（emergency responder）に肉体的なストレスまで増やすことになる。実際、産業によっては、快適性の問題から作業者の防護が後回しになり兼ねない状況もある。したがって、火災、フラッシュ火災、およびアーク防護を犠牲にすることなくこの高性能衣料の快適性を改善するいかなる改良も望ましい。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、アークおよび火災防護に使用するための糸、ならびにこの糸から作製された布帛および衣服に関し、この糸は、以下の成分（a）、（b）、（c）、（d）、および（e）の総重量を基準として、（a）結晶化度が少なくとも20%であるメタ-アラミド繊維を50～80重量%、（b）難燃レーヨン繊維を10～30重量%、（c）モダクリル繊維を10～20重量%、（d）パラ-アラミド繊維を0～5重量%、および（e）帯電防止繊維を0～3重量%から基本的になる。この布帛および衣服の目付は186.5～237グラム毎平方メートル（5.5～7オンス毎平方ヤード）の範囲にある。

【0008】

一実施形態においては、この糸から作製された衣服は、着用者がASTM F1930に従い4秒間フラッシュ火災に暴露された場合に被ると予測される体の火傷が60%未満になるような熱防護を提供すると同時に、カテゴリー2のアーク等級を維持する。

【発明を実施するための形態】

【0009】

本発明は、アーク防護および優れたフラッシュ火災防護を同時に提供する快適な布帛および衣服を製造することができる糸の提供に関する。電気アークは、典型的には、数千ボルトおよび数千アンペアの電流を伴い、衣服または布帛は強力な入射エネルギーに曝される。着用者を保護するためには、このエネルギーが衣服または布帛を通過して着用者に伝達されるのを阻止しなくてはならない。このことは、布帛が入射エネルギーの一部を吸収することと、布帛が破れ（break-open）ないこととに加えて、布帛と着用者の体との間の空隙によって起こると考えられている。破れる際に布帛に穴が空き、表面または着用者が直接入射エネルギーに曝される。

【0010】

電気アークからの強力な入射エネルギーを阻止することに加えて、本衣服および布帛は、3秒間を超える長時間のフラッシュ火災暴露によるエネルギーの熱伝達も阻止する。本発明は、一部の入射エネルギーの吸収と、伝達された熱エネルギーの低減を可能にする炭

10

20

30

40

50

化の改善とによってエネルギーの伝達を低減すると考えられている。

【 0 0 1 1 】

この糸は、メタ - アラミド繊維、難燃 ( F R ) レーヨン繊維、モダクリル繊維、ならびに場合によっては少量のパラ - アラミド繊維および帯電防止繊維の混紡品から基本的になる。典型的には、この糸は、結晶化度が少なくとも 2 0 % であるメタ - アラミド繊維を 5 0 ~ 8 0 重量 %、F R レーヨン繊維を 1 0 ~ 3 0 重量 %、およびモダクリル繊維を 1 0 ~ 2 0 重量 % からなる。さらにこの糸は、パラ - アラミド繊維を 0 ~ 5 重量 % および帯電防止繊維を 0 ~ 3 重量 % も含むことができる。好ましい幾つかの実施形態においては、この糸は、結晶化度が少なくとも 2 0 % であるメタ - アラミド繊維を 5 5 ~ 7 5 重量 %、F R レーヨン繊維を 1 5 ~ 2 5 重量 %、モダクリル繊維を 1 5 ~ 2 0 重量 %、パラ - アラミド繊維を 3 ~ 5 重量 %、および帯電防止繊維を 2 ~ 3 重量 % からなる。上の百分率は、指定した 5 種の成分 ( すなわち、指定したこれらの 5 種の成分の糸中の総重量 ) を基準とする。「糸」とは、製織、製編、もしくは編組 ( b r a i d i n g、p l a i t i n g )、またはそれ以外の方法で繊維材料または布帛を作製するために使用することができる連続した撚り線を形成するための、繊維を紡績または合撚した集合体を意味する。

10

【 0 0 1 2 】

混織品中に難燃レーヨンを使用すると、糸に水分率の高い繊維成分が加わるため、この糸を含む布帛から作製された衣服が着用者にとってより快適なものになると考えられている。F R レーヨン繊維を用いて作製された布帛は、良好な難燃性およびフラッシュ火災性能を有するが、最上級のアーク性能を有することは知られていない。驚くべきことに、混織品中で、F R レーヨン繊維とモダクリル繊維とを特許請求する百分率で組み合わせると、水分率も快適性も改善された布帛および衣服を得ることが可能になり、それと同時に、火災高アーク等級の性能 ( f i r e h i g h a r c r a t i n g p e r f o r m a n c e )、高い難燃性、および場合によっては改善されたフラッシュ火災性能が維持されることが見出された。

20

【 0 0 1 3 】

本明細書において用いられる「アラミド」は、アミド ( - C O N H - ) 結合の少なくとも 8 5 % が 2 個の芳香族環に直接結合しているポリアミドを意味する。アラミドと一緒に添加剤を使用してもよく、実際、最大で 1 0 重量 % もの量の他の高分子材料をアラミドと混合することができることまたはアラミドの 1 0 % ものジアミンを他のジアミンで置き換えるかもしくはアラミドの 1 0 % ものジ酸クロリドを他のジ酸クロリドで置き換えたコポリマーを使用することができることを見出されている。好適なアラミド繊維は、M a n - M a d e F i b e r s - - S c i e n c e a n d T e c h n o l o g y、第 2 巻、F i b e r - F o r m i n g A r o m a t i c P o l y a m i d e s と題した項、p . 2 9 7、W・B l a c k & I n t e r s c i e n c e P u b l i s h e r s、1 9 6 8 に記載されている。アラミド繊維は、米国特許第 4, 1 7 2, 9 3 8 号明細書、米国特許第 3, 8 6 9, 4 2 9 号明細書、米国特許第 3, 8 1 9, 5 8 7 号明細書、米国特許第 3, 6 7 3, 1 4 3 号明細書、米国特許第 3, 3 5 4, 1 2 7 号明細書、および米国特許第 3, 0 9 4, 5 1 1 号明細書にも開示されている。メタ - アラミドはアミド結合が互いにメタ位にあるアラミドであり、パラ - アラミドはアミド結合が互いにパラ位にあるアラミドである。最も使用頻度の高いアラミドはポリ ( メタフェニレンイソフタルアミド ) およびポリ ( パラフェニレンテレフタルアミド ) である。

30

40

【 0 0 1 4 】

メタ - アラミド繊維を糸に使用した場合は、限界酸素指数 ( L O I ) が約 2 6 である難燃性の炭化物形成繊維となる。メタ - アラミド繊維は、火災暴露による糸の損傷の拡散も阻止する。メタ - アラミド繊維は、弾性率および伸びの物理的特性のバランスを有していることから、従来のシャツ、ズボン、およびカバーオール形態で作業服 ( i n d u s t r i a l a p p a r e l ) として着用することが意図された単層布の衣服に有用な快適な布帛にもなる。長時間フラッシュ火災に暴露された際のエネルギーの熱伝達を阻止するべく軽量布帛および衣服の炭化を改善するために、糸の少なくとも 5 0 重量 % をメタ - ア

50

ラミド繊維とする。幾つかの実施形態においては、糸はメタ - アラミド繊維を少なくとも 55 重量%有する。幾つかの実施形態においては、メタ - アラミド繊維の好ましい最大量は 75 重量%以下である。しかしながら、使用量を 80 重量%と高くすることも可能である。

#### 【0015】

難燃レーヨン繊維とは、1種またはそれ以上の難燃剤を有し、繊維の引張強さが少なくとも 2 グラム毎デニールであるレーヨン繊維を意味する。難燃剤として二酸化ケイ素をポリケイ酸の形態で含むセルロース系またはレーヨン繊維は特別に除外される。それは、この種の繊維の繊維引張強さが低いためである。また、この種の繊維は炭化物形成が良好であるものの、リン化合物や他の難燃剤を含有する繊維と比較すると垂直燃焼性が相対的に劣っている。

10

#### 【0016】

レーヨン繊維は当該技術分野において周知の人造繊維であり、全体として再生セルロースから構成されるが、ヒドロキシル基の水素の 15%以下が置換基で置き換えられた再生セルロースも含まれる。このようなものとして、ビスコース法、銅アンモニア法、ならびに現在では既に用いられていないニトロセルロース法および醗化アセテート法で作製された糸が挙げられる。しかしながら、好ましい実施形態においては、ビスコース法が使用される。一般に、レーヨンは、木材パルプ、綿花リンター、または他の植物性物質をビスコース原液中に溶解させたものから得られる。この液を酸 - 塩凝固浴 (acid - salt coagulating bath) 中に押し出して延伸することにより連続フィラメントが得られる。このフィラメントを複数本合わせて糸を形成することもできるし、あるいはステープルに切断して、さらに紡績糸 (spun staple yarn) に加工することもできる。本明細書において用いられるレーヨン繊維には、リヨセル繊維として知られるものも包含される。

20

#### 【0017】

難燃剤をレーヨン繊維中に取り込ませるには、難燃薬剤 (flame retardant chemical) を原液に添加して、難燃剤をレーヨン繊維に練り込み紡糸するか、レーヨン繊維を難燃剤でコーティングするか、レーヨン繊維を難燃剤と接触させて繊維に難燃剤を吸収させるか、または難燃剤をレーヨン繊維中に取り込むことができる他の任意の方法を用いることができる。一般的には、1種またはそれ以上の難燃剤を含有するレーヨン繊維には難燃性を示す「FR」が付記される。好ましい実施形態においては、FRレーヨンは難燃剤を練り込み紡糸 (spun - in) したものである。

30

#### 【0018】

FRレーヨンは水分率が高いことから、布帛に快適性を与える構成要素となる。布帛の快適性が改善されたと認識されるには、糸がFRレーヨンを少なくとも 10 重量%含むことが必要であると考えられている。さらに、FRレーヨンの割合を増加させると快適性が一層高くなる可能性があるが、糸中のFRレーヨンの量が約 30 重量%を超えると、快適性が改善されることよりも重大な問題となり兼ねない好ましくない性能が布帛に現れる可能性があると考えられている。幾つかの好ましい実施形態においては、FRレーヨン繊維は、糸中に 15 ~ 25 重量%の量で存在する。

40

#### 【0019】

FRレーヨン繊維は、1種またはそれ以上の様々な市販の難燃剤を含むことができ、例えば、Sandozより入手可能なSandolast 9000 (登録商標) 等の特定のリン化合物等が挙げられる。難燃剤として様々な化合物を使用することができるが、好ましい実施形態においては、難燃剤はリン化合物系である。有用なFRレーヨン繊維は、日本国のダイワボウレーヨン株式会社よりDFG「難燃ビスコースレーヨン」の名称で入手可能である。他の有用なFRレーヨン繊維は、Lenzing AGよりViscose FRの名称で入手可能である (AustriaのLenzing Fibersより入手可能なLenzing FR (登録商標) としても周知である)。

#### 【0020】

50

モダクリル繊維とは、主としてアクリロニトリルを含むポリマーから作製されたアクリル系合成繊維を意味する。好ましくは、このポリマーは、アクリロニトリルを30～70重量%およびハロゲン含有ビニルモノマーを70～30重量%を含むコポリマーである。ハロゲン含有ビニルモノマーは、例えば、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、臭化ビニリデン等から選択される少なくとも1種のモノマーである。共重合可能なビニルモノマーは、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、この種の酸の塩またはエステル、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、酢酸ビニル等である。

#### 【0021】

好ましいモダクリル繊維は、アクリロニトリルを塩化ビニリデンと組み合わせたコポリマーであり、このコポリマーは、難燃性を改善するための1種または複数種の酸化アンチモンをさらに含む。この種の有用なモダクリル繊維としては、これらに限定されるものではないが、米国特許第3,193,602号明細書に開示されている三酸化アンチモンを2重量%を含む繊維、米国特許第3,748,302号明細書に開示されている、少なくとも2重量%、好ましくは8重量%以下の量で存在する様々な酸化アンチモンと一緒に作製された繊維、および米国特許第5,208,105号明細書および米国特許第5,506,042号明細書に開示されている、アンチモン化合物を8～40重量%を含む繊維が挙げられる。

#### 【0022】

モダクリル繊維は、糸中において、典型的にはLOIがアンチモン誘導体の添加量に応じて少なくとも28である難燃性炭化物形成繊維となる。モダクリル繊維はまた、火炎暴露による糸の損傷の拡散も阻止する。モダクリル繊維は難燃性が非常に高いが、その一方で、単独では糸またはその糸から作製された布帛に十分な引張強さが付与されず、電気アーク暴露時に所望の水準の耐破れ性が得られない。糸はモダクリル繊維を少なくとも10重量%有しており、幾つかの好ましい実施形態においては、糸は、モダクリル繊維を少なくとも15重量%有している。幾つかの実施形態においては、モダクリル繊維の好ましい最大量は20重量%である。

#### 【0023】

メタ-アラミド繊維は、糸およびその糸から形成された布帛にさらなる引張強さを付与する。モダクリルおよびメタ-アラミド繊維の組合せは非常に難燃性が高いが、糸およびその糸から作製された布帛には、電気アーク暴露時に所望の水準の耐破れ性を得るための十分な引張強さが付与されない。

#### 【0024】

アーク防護の改善を実現するためには、メタ-アラミド繊維が特定の最小限の結晶化度を有することが重要である。メタ-アラミド繊維の結晶化度は、少なくとも20%、より好ましくは少なくとも25%である。これは例示目的であるが、最終繊維の形成を容易にするための実用上の結晶化度の上限は50%である(しかしながら、より高い百分率が好適とみなされる)。一般に、結晶化度は、25～40%の範囲内であろう。この結晶化度を有する市販のメタ-アラミド繊維は、例えば、E. I. du Pont de Nemours & Company (Wilmington, Delaware)より入手可能なNOMEX(登録商標)T450である。

#### 【0025】

メタ-アラミド繊維の結晶化度は2種類の方法の一方で測定される。第1の方法は、空隙のない繊維に用いられ、第2の方法は、完全に空隙を有しないわけではない繊維に用いられる。

#### 【0026】

第1の方法におけるメタ-アラミドの結晶化度(%)は、まず最初に、良質の基本的に空隙のない試料を用いて結晶化度に関する直線性の検量線を作成することによって決定する。このような空隙のない試料の場合、比体積(1/密度)は、2相モデルを用いた場合の結晶化度と直接関連づけることができる。試料の密度は密度勾配管で測定する。x線散乱法により非晶質であることが確認されたメタ-アラミドフィルムを測定することにより

10

20

30

40

50

、平均密度が  $1.3356 \text{ g/cm}^3$  であることがわかった。次いで、完全に結晶性のメタ - アラミド試料の密度は、x 線による単位格子の大きさから  $1.4699 \text{ g/cm}^3$  であると決定された。結晶化度が 0 % および 100 % であるこれらの両端を確立してしまえば、この直線的な関係から、任意の空隙を有しない実験用試料の結晶化度（密度は既知）を決定することができる：

【数 1】

$$\text{結晶化度} = \frac{(1/\text{非晶質体の密度}) - (1/\text{供試体の密度})}{(1/\text{非晶質体の密度}) - (1/\text{完全結晶化体の密度})}$$

10

【0027】

多くの繊維試料は空隙を全く含まないというわけではないので、結晶化度の決定に好ましい方法はラマン分光法である。ラマン測定は空隙の含有量の影響を受けないので、空隙の有無に関わらず、 $1650 - 1 \text{ cm}$  のカルボニル伸縮の相対強度を任意の形態のメタ - アラミドの結晶化度測定に使用することができる。これを達成するために、空隙が最小限であり、上述した密度測定によって予め決定しておいた既知の結晶化度を有する試料を使用して、 $1002 \text{ cm}^{-1}$  の環伸縮モードの強度に対し標準化した  $1650 \text{ cm}^{-1}$  のカルボニル伸縮強度と結晶化度との間の直線的な関係を構築した。Nicole Model 910 FT - ラマン分光器を使用し、密度検量線に依存する結晶化度（%）に関する以下の経験的關係を構築した：

20

【数 2】

$$\text{結晶化度 (\%)} = 100.0 \times \frac{(I(1650 \text{ cm}^{-1}) - 0.2601)}{0.1247}$$

（式中、 $I(1650 \text{ cm}^{-1})$  は、メタ - アラミド試料のその点におけるラマン強度である）。この強度を用いることにより、この式から実験試料の結晶化度（%）が求められる。

【0028】

メタ - アラミド繊維は、溶液から紡糸し、急冷し、さらなる熱または化学処理を行わずにガラス転移温度未満の温度を用いて乾燥した場合、得られる結晶化度はごく低水準である。このような繊維の結晶化度（%）をラマン散乱法を用いて測定すると、繊維の結晶化度は 15 % 未満である。結晶化度の低いこのような繊維は、熱および化学的手段を用いて結晶化させることができる非晶質メタ - アラミド繊維と見なされる。結晶化度は、ポリマーのガラス転移温度以上で熱処理することによって増大させることができる。このような熱の適用は、典型的には、繊維に所望の量の結晶化度を付与するのに十分な時間、繊維を張力下で加熱されたロールと接触させることによって実施される。

30

【0029】

m - アラミド繊維の結晶化度は化学処理によって増大させることができ、幾つかの実施形態においては、このことには、布帛に組み込む前に繊維を着色、染色、または疑似染色（mock dye）する方法が含まれる。幾つかの方法が、例えば、米国特許第 4,668,234 号明細書、米国特許第 4,755,335 号明細書、米国特許第 4,883,496 号明細書、および米国特許第 5,096,459 号明細書に開示されている。染料キャリアとしての周知の染色助剤を使用して、アラミド繊維による染料のピックアップの増加を促進してもよい。有用な染料キャリアとしては、アリアルエーテル、ベンジルアルコール、またはアセトフェノンが挙げられる。

40

【0030】

糸にパラ - アラミド繊維を加えると、この糸から作製された布帛の火炎暴露後の耐収縮性および耐破れ性をさらに幾らか高めることができる。糸がパラ - アラミド繊維を多量に含むと、その糸を含む衣服の着用者が不快感を覚える可能性がある。糸は、パラ - アラミ

50

ド繊維を0～5重量%、幾つかの実施形態においては、糸は、パラ-アラミド繊維を3～5重量%有する。

#### 【0031】

静電気放電は、損傷しやすい電気機器を扱ったり可燃性蒸気の近くで作業する作業者に危険を及ぼす可能性があるため、糸、布帛、または衣服に帯電防止成分を含有させてもよい。例示的な一例としては、スチール繊維、炭素繊維、または既存の繊維に炭素を組み込んだものがある。帯電防止成分は、糸全体の0～3重量%の量で存在する。幾つかの好ましい実施形態においては、帯電防止成分は、わずか2～3重量%の量で存在する。米国特許第4,612,150号明細書(Dewittに付与)および米国特許第3,803,453号明細書(Hullに付与)には、特に有用な導電繊維が記載されており、熱可塑性繊維中にカーボンブラックが分散されることにより、繊維に帯電を防止するコンダクタンスが付与される。好ましい帯電防止繊維は、カーボン芯/ナイロン鞘繊維である。帯電防止繊維を使用することにより、帯電性が低減された糸、布帛、および衣服が得られ、したがって、見かけの電界強度および煩わしい静電気が低減される。

#### 【0032】

ステープル糸は、必要とされる結晶化度が最終的な糸に存在するのであれば、これらに限定されるものではないが、リング紡績、コアスピニング、および空気を用いてステープル繊維を撚糸するムラタ空気紡績(Murata air jet spinning)等の空気紡績技術を含む紡績技術によって製造することができる。単糸を製造した場合は、次いで、これを布帛に変える前に、好ましくはこれらを引き揃えて少なくとも2本の単糸を含む双糸を形成する。別法として、布帛の作製に連続フィラメントのマルチフィラメント糸を使用することもできる。

#### 【0033】

電気アークによって生じる強力な熱応力から防護するためには、アーク防護布帛およびこの布帛から形成された衣服が、耐炎性を得るための空気中の酸素濃度を超える(すなわち、21を超え、好ましくは25を超える)LOI、布帛への損傷の伝播が遅いことを示す短い炭化長、防護層下の表面に入射エネルギーが直接当たるのを防ぐための良好な耐破れ性等の特徴を有することが望ましい。

#### 【0034】

本明細書および添付の特許請求の範囲において使用される布帛という用語は、前述した1種またはそれ以上の異なる種類の糸を用いて、製織、製編、またはそれ以外の方法で集合させた所望の防護層を指す。好ましい実施形態は織布であり、好ましい製織は綾織りである。幾つかの好ましい実施形態においては、布帛の目付に関し標準化された耐アーク性は、少なくとも1.1カロリー毎平方センチメートル毎オンス毎平方ヤード(0.14ジュール毎平方センチメートル毎グラム毎平方メートル)である。幾つかの実施形態においては、目付に関し標準化された耐アーク性は、好ましくは少なくとも1.3カロリー毎平方センチメートル毎オンス毎平方ヤード(0.16ジュール毎平方センチメートル毎グラム毎平方メートル)である。幾つかの実施形態においては、目付に関し標準化された耐アーク性を、1.5カロリー毎平方センチメートル毎オンス毎平方ヤード(0.185ジュール毎平方センチメートル毎グラム毎平方メートル)以上とすることも可能である。

#### 【0035】

本布帛には、上述の比率のメタ-アラミド繊維、FRレーヨン繊維、モダクリル繊維、および場合によってはパラ-アラミド繊維、帯電防止繊維を有する糸のみが存在する。織布の場合は、この糸が布帛の経糸および緯糸の両方に使用される。所望により、糸の組成が上述の範囲内にある限りは、糸中のメタ-アラミド繊維、FRレーヨン繊維、モダクリル繊維、パラ-アラミド繊維、および帯電防止繊維の相対量を変化させてもよい。

#### 【0036】

布帛の作製に使用される糸は、上述した比率の上述したメタ-アラミド繊維、FRレーヨン繊維、モダクリル繊維、パラ-アラミド繊維、および帯電防止繊維から基本的になり、さらなる他の熱可塑性または可燃性繊維または材料を何も含まない。ポリアミドまたは



ポリエステル繊維等の他の材料および繊維は、糸、布帛、および衣服に可燃性材料を供与し、衣服のフラッシュ火災性能に影響を及ぼすと考えられている。

【 0 0 3 7 】

上述した比率のメタ - アラミド繊維、FRレーヨン繊維、モダクリル繊維、パラ - アラミド繊維、および帯電防止繊維を有する糸から作製された衣服は、フラッシュ火災に4秒間暴露した場合に予測される体の火傷を60%未満にすることに相当する熱防護を着用者に提供し、それと同時に、アーク等級のカテゴリー2を維持する。これは、3秒間暴露で予測される着用者の体の火傷を50%未満にするという最低基準から大幅に改善されている。一部の他の耐炎性布帛の場合、火傷は、その性質上、火災暴露に対し基本的に指数関数的に増加する。衣服で火災防護する場合、暴露時間が1秒間長くなることは生死を分け兼ねない可能性を意味する。

10

【 0 0 3 8 】

アーク等級に慣用されているカテゴリー等級付け体系には2種類ある。National Fire Protection Association (NFPA) の場合は4つの異なるカテゴリーがあり、カテゴリー1は性能が最も低く、カテゴリー4は性能が最も高い。NFPA 70E体系に基づくと、カテゴリー1、2、3、および4は、布帛に通過させる熱流束がそれぞれ4、8、25、および40カロリー毎平方センチメートルであることに対応する。National Electric Safety Code (NESC) にも3つの異なるカテゴリーに等級付けする体系があり、カテゴリー1は最も性能が低く、カテゴリー3は最も性能が高い。NESC体系に基づけば、カテゴリー1、2、および3は、布帛に通過させる熱流束がそれぞれ4、8、および12カロリー毎平方センチメートルであることに対応する。したがって、アーク等級がカテゴリー2である布帛または衣服は、ASTM F1959の一連の標準的方法に従い測定すると、8カロリー毎平方センチメートルの熱流束に耐えることができる。

20

【 0 0 3 9 】

フラッシュ火災における衣服の性能は、ASTM F1930の試験手順を用いて試験用機器を装備したマネキンを使用して測定される。マネキンに衣服を着用させ、バーナーの火炎に暴露し、人体が同じ量の火炎に曝された場合に経験するであろう局所的な皮膚温度をセンサーで測定する。標準的な火炎強度を想定し、人間が受けるであろう火傷の程度（すなわち、第1度、第2度等）および火傷を受けた体の割合をマネキンの温度データから決定することができる。予測される体の火傷が低いことは、フラッシュ火災の危険時における衣服の防護性がより高いことを示す。

30

【 0 0 4 0 】

上述したように、糸、布帛、および衣服中に結晶性メタ - アラミド繊維を使用することは、フラッシュ火災における性能を改善できるのみならず、洗濯による収縮を大幅に低減させると考えられている。この収縮の低減は、上述した結晶化度を有するメタ - アラミド繊維を使用したことおよび結晶化度を高めるための処理を施していないメタ - アラミド繊維を使用したことのみが異なる同一布帛の比較に基づいている。本明細書において、収縮は、140°Fの水温で20分間の洗濯サイクルを実施した後に測定される。好ましい布帛は、10回の洗濯サイクル後、好ましくは20サイクル後の収縮率が5%以下である。単位面積当たりの布帛の量が増加するに従い、潜在的な危険と防護すべき対象との間の材料の量が増大する。布帛の目付が増加することによって、耐破れ性が増大し、熱防護係数 (thermal protection factor) が増大し、かつアーク防護性が増大する。しかしながら、より軽量の布帛がどのようにして改善された性能を達成することができるのかは明らかではない。上述した糸を用いることによって、防護衣、特に、性能が改善されたより快適な単層布帛の衣服により軽量の布帛を使用することが可能になる。所望のアークおよびフラッシュ火災性能 (arc and flash fire performance) の両方を有する布帛の目付は、186.5 g/m<sup>2</sup> (5.5 oz/yd<sup>2</sup>) 以上、好ましくは200 g/m<sup>2</sup> (6.0 oz/yd<sup>2</sup>) 以上である。幾つかの実施形態においては、好ましい最大目付は237 g/m<sup>2</sup> (7.0 oz/yd<sup>2</sup>) である。

40

50

目付がより高い布帛は剛性が増大することになると考えられているため、この最大量を超えると、単層布帛の衣服により軽量の布帛を用いることによって快適性が得られるという利点が低下すると考えられている。

【0041】

炭化長は、生地耐炎性の目安である。炭化物は、熱分解または不完全燃焼の結果として形成される炭素質の残さと定義される。布帛の炭化長は、ASTM 6413-99の試験条件下で火炎に直接暴露された布帛の端部から、布帛に規定の引裂力を加えた後に視認できる損傷の最も遠い点までの距離として定義される。NFPA 2112基準に従い、布帛の炭化長は4インチ未満であるべきである。

【0042】

幾つかの好ましい実施形態においては、布帛は防護衣服において単層で使用される。本明細書において、布帛の防護的価値は、その布帛の単層に関し報告される。幾つかの実施形態においては、本発明には、この布帛から作製された多層衣服も包含される。

【0043】

幾つかの特に有用な実施形態においては、上述した比率のメタ-アラミド繊維、FRレーヨン繊維、モダクリル繊維、パラ-アラミド繊維、および帯電防止繊維を有するステープル紡績糸を耐炎性衣服の作製に使用することができる。幾つかの実施形態においては、衣服はステープル紡績糸から作製された防護布帛を基本的に1層有することができる。この種の例示的な衣服としては、消防士または軍人用のジャンプスーツおよびカバールが挙げられる。このような上下服は、典型的には消防服として使用され、森林火災を消火すべき地域にパラシュートで降下する際に使用することができる。他の衣服としては、非常に激しい熱的事象が起こる可能性がある化学処理産業や工業電力/施設等の状況で着用することができるズボン、シャツ、手袋、アームカバー等を挙げることができる。

【0044】

試験方法

布帛の摩耗性能は、ASTM D-3884-01「Standard Guide for Abrasion Resistance of Textile Fabrics (Rotary Platform, Double Head Method)」に従い測定する。

【0045】

布帛の耐アーク性は、ASTM F-1959-99「Standard Test Method for Determining the Arc Thermal Performance Value of Materials for Clothing」に従い測定する。

【0046】

布帛の破断強度は、ASTM D-5034-95「Standard Test Method for Breaking Strength and Elongation of Fabrics (Grab Test)」に従い測定する。

【0047】

布帛の限界酸素指数(LOI)は、ASTM G-125-00「Standard Test Method for Measuring Liquid and Solid Material Fire Limits in Gaseous Oxidants」に従い測定する。

【0048】

布帛の引裂抵抗は、ASTM D-5587-03「Standard Test Method for Tearing of Fabrics by Trapezoidal Procedure」に従い測定する。

【0049】

布帛の熱防護性能は、NFPA 2112「Standard on Flame Resistant Garments for Protection of Indu

10

20

30

40

50

「Industrial Personnel Against Flash Fire」に従い測定する。熱防護性能（またはTPP）という用語は、布帛が火炎または放射熱に直接暴露された場合に布帛の内側の着用者の皮膚を布帛が連続的かつ確実に保護する能力に関連する。

【0050】

フラッシュ火災防護レベル試験は、試験用布帛から作製された標準的なパターンのカバーオールを着用させた、試験用機器を装備したサーマルマネキンを使用して、ASTM F-1930に従い実施した。

【0051】

布帛の炭化長は、ASTM D-6413-99「Standard Test Method for Flame Resistance of Textiles (Vertical Method)」に従い測定する。

【0052】

初期に室温である場合に布帛の有炎燃焼をちょうど支持するであろう酸素および窒素の混合物中の最低酸素濃度（体積％で表される）は、ASTM G125/D2863条件下で測定する。

【0053】

1回またはそれ以上の洗濯サイクルの後に布帛の単位面積を物理的に測定することによって収縮率を測定する。1サイクルとは、工業用洗濯機を用いて布帛を140°Fの水温で20分間洗濯することを指す。

【0054】

本発明を例示するために以下の実施例を提供する。特段の指定がない限り部および百分率はすべて重量によるものであり、度は摂氏度である。

【実施例】

【0055】

比較例A

本例は、過半部分である、結晶化度が少なくとも20％のメタ-アラミド繊維と、少量部分である、モダクリル繊維、パラ-アラミド繊維、および帯電防止繊維とを組み合わせた系、布帛、および衣服を例示するものである。この材料は、所望のアーキ等級である2と、試験用機器を装備したサーマルマネキンから予測される4秒間暴露による体の火傷が60％未満であることとの両方を有している。

【0056】

経系および緯系の両方がNomex（登録商標）type 450繊維、Kevlar（登録商標）29繊維、モダクリル繊維、および帯電防止繊維の緊密な混織品の空気紡績糸である、耐久性を有するアーキおよび熱防護布帛を作製する。Nomex（登録商標）type 450は、結晶化度が33～37％であるポリ（m-フェニレンイソフタルアミド）（MPD-I）である。モダクリル繊維は、アンチモン6.8％を含むACN/ポリ塩化ビニリデンコポリマー繊維である（Protex（登録商標）Cとして市販されていることが周知である）。Kevlar（登録商標）29繊維は、ポリ（p-フェニレンテレフタルアミド）（PPD-T）繊維であり、帯電防止繊維は、P140として市販されていることが周知の炭素芯/ナイロン鞘繊維である。

【0057】

Nomex（登録商標）type 450繊維を68.6重量％、Kevlar（登録商標）29繊維を10重量％、モダクリル繊維を25重量％、およびP140繊維を1.4重量％を打綿機（picker）で混打綿してスライバを作製し、綿紡方式の加工および空気精紡機を用いてステーブル紡績糸を製造する。結果として得られた糸は21tex（28綿番手）の単系である。次いで、2本の単系を合撚機で合撚することにより撚り数が10回/インチの双系を製造する。

【0058】

次いで、この糸を経系および緯系として用いてシャトル織機で2×1綾織組織の布帛を

10

20

30

40

50

製造する。綾織物の生機の目付は $203\text{ g/m}^2$  ( $6\text{ oz/yd}^2$ ) である。次いで、この綾織物の生機を熱水で洗い上げ、塩基性染料を用いて液流染色し、乾燥する。完成した綾織物の組織は、打込本数が経31本×緯16本/cm (経77本×緯47本/インチ) であり、目付が $220\text{ g/m}^2$  ( $6.5\text{ oz/yd}^2$ ) である。次いで、この布帛の一部を用いてアーク、熱、および機械特性に関する試験を実施し、一部をフラッシュ火災試験用の単層防護カバーオールにする。

【0059】

比較例 B

緊密な混織品中のモダクリル繊維に替えて同量のFRレーヨン繊維を使用することを除いて比較例 A を繰り返す。FRレーヨン繊維は Lenzing FRビスコースである。次いで、この布帛の一部を用いてアーク、熱、および機械特性に関する試験を実施し、一部をフラッシュ火災試験用の単層防護カバーオールにする。

【0060】

実施例 1

Nomex (登録商標) type 450 繊維を55.8重量%、Kevlar (登録商標) type 29 繊維を3%、FRレーヨン繊維を23重量%、モダクリル繊維を17重量%、および P140 繊維を1.2重量%の混織品を作製することを除いて比較例 A および B に示した方法を繰り返し、糸、布帛、および衣服を作製する。次いで、この布帛の一部を用いてアーク、熱、および機械特性に関する試験を実施し、一部をフラッシュ火災試験用の単層防護カバーオールにする。

【0061】

実施例に記載した糸、布帛、および衣服に関し予想される性能を表にまとめる。公称目付およびアーク等級の値を示す。一方、予測される火傷および水分率に関する特性については相対的に評価を行い、基準 (○) で示すよりも改善された項目は (+) とする。

【0062】

比較例 A はアーク等級が高いが、快適性およびフラッシュ火災性能は基準並みでしかない。比較例 B はアーク等級が劣っているが、快適性およびフラッシュ火災性能が改善されている。実施例 1 はアーク等級が高く、快適性が改善されていると共にフラッシュ火災性能が改善されている。驚くべきことに、実施例 1 の布帛は、アーク試験における性能が10.7カロリー毎平方センチメートルと優れており、これは比較例 A の布帛のアーク試験における性能 (10.3カロリー毎平方センチメートル) を上回っていた。重量基準では、実施例 1 のアーク性能は1.65カロリー毎平方センチメートル毎オンス毎平方ヤード (0.203ジュール毎平方センチメートル毎グラム毎平方メートル) であり、一方、例 A のアーク性能は1.58カロリー毎平方センチメートル毎オンス毎平方ヤード (0.195ジュール毎平方センチメートル毎グラム毎平方メートル) であった。

【0063】

表

	例 A	例 B	実施例 1
公称目付 (o p s y)	6.5	6.5	6.5
アーク等級 (カテゴリー)	2	1	2
試験用機器を装備した サーマルマネキンから 予測される4秒後の体の火傷	○	+	+
水分率 (快適性)	○	+	+

10

20

30

40

50

次に、本発明の態様を示す。

1. アークおよび火災防護に使用するための糸であって、  
(a) 結晶化度が少なくとも20%であるメタ-アラミド繊維を50~80重量%、  
(b) 難燃レーヨン繊維を10~30重量%、  
(c) モダクリル繊維を10~20重量%、  
(d) パラ-アラミド繊維を0~5重量%、および  
(e) 帯電防止繊維を0~3重量%  
から基本的になり、  
前記百分率が、成分(a)、(b)、(c)、(d)、および(e)を基準とする、糸。
2. 前記メタ-アラミド繊維の結晶化度が20~50%の範囲にある、上記1に記載の糸 10
3. アークおよび火災防護に使用するのに適した布帛であって、  
(a) 結晶化度が少なくとも20%であるメタ-アラミド繊維を50~80重量%、  
(b) 難燃レーヨン繊維を10~30重量%、  
(c) モダクリル繊維を10~20重量%、  
(d) パラ-アラミド繊維を0~5重量%、および  
(e) 帯電防止繊維を0~3重量%  
から基本的になる糸を含み、  
前記百分率が、成分(a)、(b)、(c)、(d)、および(e)を基準とし、  
前記布帛の目付が186.5~237グラム毎平方メートル(5.5~7オンス毎平方ヤード)の範囲にある、布帛。
4. 前記メタ-アラミド繊維の結晶化度が20~50%の範囲にある、上記3に記載の布帛。
5. ASTM D-6413-99に準拠する炭化長が6インチ未満である、上記3に記載の布帛。
6. ASTM F-1959-99に準拠する耐アーク性が少なくとも1.1カロリー毎平方センチメートル毎オンス毎平方ヤード布帛である、上記3に記載の布帛。
7. 前記耐アーク性が少なくとも1.3カロリー毎平方センチメートル毎オンス毎平方ヤード布帛である、上記6に記載の布帛。
8. アークおよび火災防護に使用するのに適した衣服であって、 30  
(a) 結晶化度が少なくとも20%であるメタ-アラミド繊維を50~80重量%、  
(b) 難燃レーヨン繊維を10~30重量%、  
(c) モダクリル繊維を10~20重量%、  
(d) パラ-アラミド繊維を0~5重量%、および場合によっては  
(e) 帯電防止繊維を0~3重量%  
から基本的になる布帛を含み、  
前記百分率が、成分(a)、(b)、(c)、(d)、および(e)を基準とし、  
前記布帛の目付が186.5~237グラム毎平方メートル(5.5~7オンス毎平方ヤード)の範囲にある、衣服。
9. 前記メタ-アラミド繊維の結晶化度が20~50%の範囲にある、上記8に記載の布帛。 40
10. ASTM F1930に準拠し4秒間火災暴露した場合の体の火傷が65%未満となることに相当する熱防護を提供すると同時に、ASTM F1959およびNFPA 70Eに準拠するカテゴリー2のアーク等級を維持する、上記8に記載の衣服。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

A 4 1 D 31/00 5 0 1 H

A 4 1 D 31/00 5 0 3 F

(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 100123777

弁理士 市川 さつき

(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

審査官 松岡 美和

(56)参考文献 特表 2 0 1 1 - 5 2 7 7 3 4 ( J P , A )

特表 2 0 0 9 - 5 2 0 1 1 6 ( J P , A )

特表 2 0 1 0 - 5 0 2 8 4 9 ( J P , A )

特表 2 0 0 7 - 5 0 1 3 4 1 ( J P , A )

国際公開第 2 0 1 0 / 0 0 6 2 2 2 ( W O , A 1 )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)

D 0 2 G 3 / 0 0 - 3 / 4 8

A 4 1 D 1 3 / 0 0

A 4 1 D 3 1 / 0 0

D 0 3 D 1 5 / 0 0 - 1 5 / 1 2