

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4902652号

(P4902652)

(45) 発行日 平成24年3月21日(2012.3.21)

(24) 登録日 平成24年1月13日(2012.1.13)

(51) Int.Cl. F I
DO 1 F 8/14 (2006.01) D O 1 F 8/14 A
DO 1 F 8/12 (2006.01) D O 1 F 8/12 A

請求項の数 9 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2008-523643 (P2008-523643)	(73) 特許権者	000001085
(86) (22) 出願日	平成19年6月21日(2007.6.21)		株式会社クラレ
(86) 国際出願番号	PCT/JP2007/062507		岡山県倉敷市酒津1621番地
(87) 国際公開番号	W02008/004448	(74) 代理人	100113181
(87) 国際公開日	平成20年1月10日(2008.1.10)		弁理士 中務 茂樹
審査請求日	平成21年12月9日(2009.12.9)	(72) 発明者	中塚 均
(31) 優先権主張番号	特願2006-183104 (P2006-183104)		大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号
(32) 優先日	平成18年7月3日(2006.7.3)		株式会社クラレ内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	古泉 忠由
(31) 優先権主張番号	特願2006-238732 (P2006-238732)		岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式
(32) 優先日	平成18年9月4日(2006.9.4)		会社クラレ内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(72) 発明者	田中 和彦
			大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号
			株式会社クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性芯鞘型複合繊維及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

導電性カーボンブラック微粒子を含有する熱可塑性重合体(A)からなる導電層が鞘成分を構成し、繊維形成性熱可塑性重合体(B)からなる保護層が芯成分を構成する導電性芯鞘型複合繊維であって、下記(a)～(g)の条件のいずれをも満足することを特徴とする導電性芯鞘型複合繊維。

鞘成分(導電層)/芯成分(保護層) [重量比] = 10/90～35/65 (a)

1.04 ≤ L₁/L₀ ≤ 10.0 (b)

1.5 ≤ 繊維度(d t e x) ≤ 20 (c)

1.8 ≤ 破断強度(c N/d t e x) ≤ 4.5 (d)

50 ≤ 破断伸度(%) ≤ 90 (e)

100℃熱水中の収縮率 ≤ 20% (f)

鞘成分の繊維表面被覆率 ≥ 85% (g)

上記式中、L₁は、複合繊維の横断面における芯成分と鞘成分との界面長さ、L₀は、芯成分と同一太さの断面積を有する真円の円周長さをそれぞれ示す。

【請求項2】

導電層が、繊維横断面の中心部に向かって突出する突起部を2～4個有している請求項1記載の導電性芯鞘型複合繊維。

【請求項3】

導電層が、繊維横断面の中心部に向かって突出する突起部を10～50個有している請

10

20

求項 1 記載の導電性芯鞘型複合繊維。

【請求項 4】

導電層を構成する熱可塑性重合体 (A) が融点 200℃以上のポリエステル系ポリマーで、保護層を構成する熱可塑性重合体 (B) が融点 210℃以上のポリエステル系ポリマーであり、導電層を構成するポリエステル系ポリマーと保護層を構成するポリエステル系ポリマーの SP 値 $[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$ の差が 1.1 以下である請求項 1～3 のいずれかに記載の導電性芯鞘型複合繊維。

【請求項 5】

導電層を構成する熱可塑性重合体 (A) がポリブチレンテレフタレート系ポリエステルであり、保護層を構成する熱可塑性重合体 (B) がポリエチレンテレフタレート系ポリエステルである請求項 4 に記載の導電性芯鞘型複合繊維。

10

【請求項 6】

導電層を構成する熱可塑性重合体 (A) がナイロンー 6 系ポリアミドであり、保護層を構成する熱可塑性重合体 (B) がナイロンー 66 系ポリアミドである請求項 1～3 のいずれかに記載の導電性芯鞘型複合繊維。

【請求項 7】

請求項 1～6 のいずれかに記載の導電性芯鞘型複合繊維を 3～10 本束ねたマルチフィラメントであって、該マルチフィラメントの合計繊度が 10～40 dtex であるマルチフィラメント。

【請求項 8】

20

請求項 1～6 のいずれかに記載の導電性芯鞘型複合繊維を経糸又は緯糸の一部として用いられた織物からなる防塵衣であって、前記導電性芯鞘型複合繊維が織物の経方向又は緯方向に間隔をおいて打ち込まれている防塵衣。

【請求項 9】

導電性カーボンブラック微粒子を含有する熱可塑性重合体 (A) からなる導電層が鞘成分を構成し、繊維形成性熱可塑性重合体 (B) からなる保護層が芯成分を構成し、(A) と (B) の合計重量に対する (A) の割合が 10～35 重量%であり、複合繊維の横断面における芯成分と鞘成分との界面長さ L_1 と芯成分と同一太さの断面積を有する真円の円周長さ L_0 との比 L_1/L_0 が 1.04～10.0 を満足し、かつ鞘成分の繊維表面被覆率が 85%以上である導電性芯鞘型複合繊維を製造する方法において、以下の (1)～(5) をその順序で行い、かつ下記 (6) を満足するように行うことを特徴とする導電性芯鞘型複合繊維の製造方法。

30

(1) 上記 (A) の熔融ポリマー液と (B) の熔融ポリマー液を合流して複合紡糸口金より熔融吐出する

(2) 吐出された熔融ポリマー流を、一旦ガラス転移点未満の温度に冷却する

(3) 次に加熱装置内を走行させて延伸熱処理する

(4) その後に油剤を付与する

(5) 3000m/分以上の速度で巻き取る

(6) 上記 (1)～(3) の工程を、吐出ポリマー流及びそれが固化されて形成される糸条が最初にローラーあるいはガイドに接する以前に行う。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、除電性能に優れた導電性芯鞘型複合繊維、とりわけ繊維物性、実着用耐久性に優れた除電性能を持ち、更に好ましくは耐酸性に優れた導電性芯鞘型複合繊維に関するものである。更に詳しくは、導電性カーボンブラック微粒子を所定量含有する熱可塑性重合体からなる導電層 (A) と繊維形成性熱可塑性ポリマーからなる保護層 (B) がそれぞれ鞘層と芯層を形成したものからなる導電性芯鞘型複合繊維に関するものである。この導電性芯鞘型複合繊維は、導電性カーボンブラック微粒子を比較的少量しか含有していないにもかかわらず、優れた除電性能を有し、長期間実着用してもその除電性能があまり低下

50

せず、クリーンルーム用ウェア、ワーキングウェア等の衣料用分野に好適である。

【背景技術】

【0002】

従来から導電性繊維については種々の提案がなされており、たとえば導電性を有さない繊維の表面に金属をメッキして導電性を付与させたものが知られている。しかし、このような表面に金属メッキ層を付与した導電性繊維では、製編織工程あるいはその後の工程で、表面のメッキ層が脱落したり、布帛の染色処理や精錬処理の際にメッキ層が溶解除去され易いため、導電性能が低下するという問題があった。

【0003】

他の導電性繊維として金属繊維が公知であるが、金属繊維は一般にコストが高く、紡績性も悪く、更に製編織工程や染色仕上工程でのトラブルの原因となったり、着用時の洗濯による断線や脱落を生じやすく、更に錆びやすい等の問題点を有している。

【0004】

このような金属を用いる公知技術に代えて、導電性のカーボンブラック微粒子を熱可塑性ポリマーに添加し、それを繊維の表面や内部に繊維長方向に連続するように導電層として存在させ、それと他の繊維形成性熱可塑性ポリマーとを複合紡糸して得られる導電性複合繊維が知られている。しかしながら、導電性カーボンブラック微粒子を添加した熱可塑性ポリマー（以下導電層と称す）により導電性能を得るためには、該ポリマー中に導電性カーボンブラック微粒子を多量に添加する必要があるが、多量のカーボンブラック微粒子を添加すると、該ポリマーの紡糸性並びに延伸性が急激に悪化するという問題点を有している。延伸による問題点を解消する方法として、延伸を行わない方法が考えられるが、延伸を行わない場合には、繊維自体の強度が低く、且つ導電層のカーボンブラック微粒子が後述するストラクチャーを形成せずに満足できる導電性能が得られないこととなる。また無理に延伸させた場合には、導電層が繊維中で切断されたり、あるいは切断されなかったとしても、導電性カーボンブラック微粒子のストラクチャーが破壊されたり、更には導電性繊維にわずかな外力がかかると導電層が容易に切断され、導電性能が失われるという欠点を有している。

【0005】

また、カーボンブラック微粒子を多量に練り込んだ導電層は、繊維を構成する他のポリマーとの接着性が低く、繊維物の製造工程において、更に導電性製品として使用中に容易に界面剥離を生じ、導電層が単独繊維となり、強伸度の低い導電層が切断され易くなるという問題点も有している（例えば特開昭56-29611号公報や特開昭58-132119号公報）。

【0006】

このように上記従来の導電性繊維の有する問題点として、繊維自体の強度が低いこと、あるいは導電層が容易に切断され易いこと、満足できる導電性能が得られないこと、また導電層が剥離し易いことの他に、更に従来の導電性繊維では耐酸性及び耐久性の点で劣っていることが挙げられる。

【0007】

これらを解決する導電性繊維として、本発明者らは、2006年1月11日付けで既に特許出願を行っている（特願2006-003567）。その発明は、ポリエチレンテレフタレート成分を主体として、特に繊維横断面の表層部へカーボンブラック微粒子を含有させたポリエステル系導電層を繊維表面の全面を実質的に導電層で被覆し、しかも、導電層割合を15wt%以上という範囲にし、そしてこのような導電性繊維を特殊な紡糸方法を用いることにより、繊維自体の強度と伸度に優れ、そして導電層の切断が少なく、更には繊維構成樹脂をポリエチレンテレフタレート系にすることにより耐酸性及び耐久性に優れた芯鞘型複合繊維が得られることを見出した。

【0008】

しかしながら、本発明者らは、先の出願では繊維性能及び導電性能の点で従来のものよりも大きく改善されるものの、より一層優れた性能が要求される分野へはなお不十分であ

10

20

30

40

50

ることを見出し、より高度に満足する導電性繊維を見出すべく研究した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、上記の既出願の発明において、繊維の断面形状を特定の断面とするものであり、これにより初期性能とその耐久性が一層高度に達成され、より高い性能が要求される用途においても先の出願の発明よりもより優れた効果が得られる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明の目的は、従来公知の導電性複合繊維では達成できなかった、優れた除電性能を有し、長期間着用を続けた場合であっても除電性能の低下が殆どなく、性能が長期にわたり維持され、更に構成する樹脂を選択した場合には耐酸性にも優れることとなる導電性芯鞘型複合繊維及びその製造方法、並びにこのような繊維を用いた防塵衣を提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、導電性カーボンブラック微粒子を含有する熱可塑性重合体（A）からなる導電層が鞘成分を構成し、繊維形成性熱可塑性重合体（B）からなる保護層が芯成分を構成する導電性芯鞘型複合繊維であって、下記（a）～（g）の条件のいずれをも満足することとを特徴とする導電性芯鞘型複合繊維である。

鞘成分（導電層）／芯（保護層）〔重量比〕＝10／90～35／65 (a)

1.04 ≤ L_1 / L_0 ≤ 10.0 (b)

20

1.5 ≤ 繊維度 (d t e x) ≤ 2.0 (c)

1.8 ≤ 破断強度 (c N / d t e x) ≤ 4.5 (d)

50 ≤ 破断伸度 (%) ≤ 90 (e)

100℃熱水中の収縮率 ≤ 20% (f)

鞘成分の繊維表面被覆率 ≥ 85% (g)

上記式中、 L_1 は、複合繊維の横断面における芯成分と鞘成分との界面長さ、 L_0 は、芯成分と同一太さの断面積を有する真円の円周長さをそれぞれ示す。

【0011】

このとき、好ましくは、導電層が、繊維横断面の中心部に向かって突出する突起部を2～4個又は10～50個有している場合である。また、好ましくは、導電層を構成する熱可塑性重合体（A）が融点200℃以上のポリエステル系ポリマーで、保護層を構成する熱可塑性重合体（B）が融点210℃以上のポリエステル系ポリマーであり、導電層を構成するポリエステル系ポリマーと保護層を構成するポリエステル系ポリマーのSP値〔(c a l / c m³)^{1/2}〕の差が1.1以下である場合である。特に好ましくは、導電層を構成する熱可塑性重合体（A）がポリブチレンテレフタレート系ポリエステルであり、保護層を構成する熱可塑性重合体（B）がポリエチレンテレフタレート系ポリエステルである場合や、導電層を構成する熱可塑性重合体（A）がナイロンー6系ポリアミドであり、保護層を構成する熱可塑性重合体（B）がナイロンー66系ポリアミドである場合である。

30

【0012】

40

上記導電性芯鞘型複合繊維を3～10本束ねたマルチフィラメントであって、該マルチフィラメントの合計繊維度が10～40 d t e xであるマルチフィラメントが好適な実施態様である。また、上記導電性芯鞘型複合繊維を経糸又は緯糸の一部として用いられた織物からなる防塵衣であって、前記導電性芯鞘型複合繊維が織物の経方向又は緯方向に間隔をおいて打ち込まれている防塵衣も好適な実施態様である。

【0013】

更に、本発明は、導電性カーボンブラック微粒子を含有する熱可塑性重合体（A）からなる導電層が鞘成分を構成し、繊維形成性熱可塑性重合体（B）からなる保護層が芯成分を構成し、（A）と（B）の合計重量に対する（A）の割合が10～35重量%であり、複合繊維の横断面における芯成分と鞘成分との界面長さ L_1 と芯成分と同一太さの断面積

50

を有する真円の円周長さ L_0 との比 L_1 / L_0 が $1.04 \sim 10.0$ を満足し、かつ鞘成分の繊維表面被覆率が 85% 以上である導電性芯鞘型複合繊維を製造する方法において、以下の(1)～(5)をその順序で行い、かつ下記(6)を満足するように行うことを特徴とする導電性芯鞘型複合繊維の製造方法である。

(1) 上記(A)の溶融ポリマー液と(B)の溶融ポリマー液を合流して複合紡糸口金より溶融吐出する

(2) 吐出された溶融ポリマー流を、一旦ガラス転移点未満の温度に冷却する

(3) 次いで加熱装置内を走行させて延伸熱処理する

(4) その後に油剤を付与する

(5) 3000 m/分 以上の速度で巻き取る

10

(6) 上記(1)～(3)の工程を、吐出ポリマー流及びそれが固化されて形成される糸条が最初にローラーあるいはガイドに接する以前に行う。

【発明の効果】

【0014】

本発明の導電性芯鞘型複合繊維は、上記したように、従来公知の導電性複合繊維では十分に達成できなかった、優れた除電性能を有し、長期間着用を続けた場合であっても除電性能の低下がほとんどなく、性能が長期にわたり維持され、更に耐酸性にも優れている。したがって従来の導電性複合繊維では用途展開することができなかった防塵衣の分野に使用することができ、更にそれ以外にも静電気の発生を防ぐことが要求される分野への作業服やコピー機の除電ブラシ用の繊維などにも使用することができる。

20

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実施例1～4及び8の導電性芯鞘型複合繊維の横断面図である。

【図2】実施例5の導電性芯鞘型複合繊維の横断面図である。

【図3】実施例6の導電性芯鞘型複合繊維の横断面図である。

【図4】実施例7の導電性芯鞘型複合繊維の横断面図である。

【図5】比較例1の導電性複合繊維の横断面図である。

【図6】本発明の導電性芯鞘型複合繊維における突起部の大きさや寸法の定義を示した横断面図である。

【符号の説明】

30

【0016】

A：導電層

B：保護層

x：突起部長さ

y：突起部幅

R：繊維直径（外径）

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

まず、本発明において導電性芯鞘型複合繊維は、導電性カーボンブラック微粒子を含有する熱可塑性重合体(A)からなる導電層〔以下導電層(A)と称するか、あるいは導電ポリマー層(A)と称することがある。〕と導電性カーボンブラック微粒子を実質的に含まない繊維形成性熱可塑性重合体(B)からなる保護層〔以下保護層(B)と称するか、あるいは保護ポリマー層(B)と称することがある。〕からなり、導電層(A)は繊維の鞘成分を形成し、保護層(B)は芯成分を形成している。

40

【0018】

本発明において、導電層(A)に含まれる導電性カーボンブラック微粒子の好適な含有量は $20 \sim 40$ 重量%であり、より好ましくは $25 \sim 38$ 重量%であり、更に好適には $25 \sim 35$ 重量%である。導電性カーボンブラック微粒子の含有量が 20 重量%より少ない場合には、本発明が目的とするような導電性が得られず、十分な除電性能は発揮されない。一方、 40 重量%を超える場合には、導電性のより一層の向上は認められず、むしろ導

50

電性カーボンブラック微粒子含有重合体の流動性が急激に著しく低下して紡糸性（繊維形成性）が極端に悪化する。

【0019】

本発明において用いる導電性カーボンブラック微粒子は、 $10^{-3} \sim 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ の固有電気抵抗を有するものがよい。カーボンブラック微粒子が完全に粒子状分散をしている場合は、一般に導電性が不十分であって、ストラクチャーと呼ばれる連鎖構造を形成している場合には、導電性能が向上して導電性カーボンブラック微粒子と称されるものになる。したがって、導電性カーボンブラック微粒子によってポリマーを導電化するに当たっては、このストラクチャーを破壊しないでカーボンブラック微粒子をポリマー中に分散させることが肝要となる。

10

【0020】

一般に、通常の延伸を行うとストラクチャーが破壊され易いこととなるが、本発明では、後述する特殊な延伸方法を使用しているため、延伸されているにもかかわらず、ストラクチャーが殆ど破壊されていないという特長点を有している。すなわち、従来の一般的な延伸方法は、ローラー間の速度差により無理に延伸する方法であるため、繊維が無理に延伸されストラクチャーが切断されることとなるが、本発明のように、ローラー間で延伸を行う方法ではなく、繊維の自由延伸に委ねるような方法の場合には、無理な張力が繊維にかからないため、ストラクチャーが切断され難くなる。

【0021】

そして、導電性カーボンブラック微粒子含有複合体の電気伝導メカニズムとしては、カーボンブラック連鎖の接触によるものとトンネル効果によるものが考えられているが、前者の方が主と考えられている。したがって、カーボンブラック微粒子の連鎖は長いほうが、また高密度でポリマー中にカーボンブラック微粒子が存在する方が、接触確率が大きくなり高導電性となる。連鎖を長くするためには、導電層（A）を構成するポリマーを適度に結晶化させ、かつ非晶部が分子運動できるようなルーズな構造にすると、カーボンブラック微粒子が非晶部に集中して非晶部のカーボン濃度が高くなり、導電性能が高くなる。

20

【0022】

本発明では、後述する特殊な紡糸延伸方法を用いているため、通常の延伸処理を行った導電性複合繊維と比べて、導電層が結晶化され、且つ非晶部分は分子運動が可能な状態となっているため、導電性複合繊維として極めて優れていることとなる。本発明の特殊な紡糸延伸方法で得られる導電性芯鞘型複合繊維は、従来の一般的な延伸方法（紡糸直結延伸方法を含む）を用いて得られる導電性繊維あるいは無延伸の導電性繊維と異なり、破断強度（DT）、破断伸度（DE）及び100℃熱水中の収縮率について、下記式（d）、（e）及び（f）を満足する。

30

$$1. \quad 8 \leq \text{破断強度 (cN/dtex)} \leq 4.5 \quad (\text{d})$$

$$50 \leq \text{破断伸度 (\%)} \leq 90 \quad (\text{e})$$

$$100^\circ\text{C熱水中の収縮率} \leq 20\% \quad (\text{f})$$

【0023】

なお、本発明で規定する破断強度と破断伸度、更に熱水収縮率を満足するためには、後述する紡糸・延伸方法を用いればよいが、一般的な傾向として、破断強度を高めるためには巻取速度を高めればよく、また破断伸度を高めるためには巻取速度を低くすればよい。更に熱水収縮率をより低くするためには加熱帯域の温度を高くすればよい。

40

【0024】

本発明者らの検討結果によると、導電性カーボンブラック微粒子を添加するポリマーがポリエステル系のものである場合には、導電性カーボンブラック微粒子の含有量が20重量%未満では、ほとんど効果がなく、23重量%になると急激に導電性が向上し、25重量%を超えると導電性はほぼ飽和する。

【0025】

導電性繊維は、通常、静電気発生により爆発が発生するような場所での作業服や防塵衣等に用いられるが、長期間使用している過程で、過酷な曲げ、引張り、屈曲、摩耗等の繰

50

返しと同時に洗濯も繰返し行われ、その結果として必然的に導電性繊維の導電層部分の性能低下が進み、衣類としての除電性能が低下せざるを得なかった。導電層は、一度クラック等の歪により切断され、連続性が失われると修復は困難であり、その結果、長期間の実着用は難しく、一定年月で作業衣や防塵衣を交換せざるを得ないのが現状であった。本発明の導電性芯鞘型複合繊維を用いると従来の導電性繊維を用いた作業服や防塵衣と比べて、性能低下が殆どなく、したがって長期間の着用が可能となる。

【0026】

本発明において、上記要求性能を満足する導電層（A）を構成する熱可塑性重合体としては、ポリエステル系の樹脂及びポリアミド系の樹脂が挙げられる。ポリエステル系樹脂の具体例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、4, 4'-ジカルボキシジフェニル、5-ナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸；アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸などのジカルボン酸成分と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の脂肪族ジオール；ビスフェノールA又はビスフェノールSのエチレンオキサイド付加物等の芳香族ジオール；シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオールなどのジオール成分を用いて形成された繊維形成性ポリエステルを挙げることができる。なかでも汎用ポリエステルであるエチレンテレフタレート単位あるいはブチレンテレフタレート単位を80モル%以上、とくに90モル%以上含有するポリエステルが好ましい。

【0027】

特に、ポリブチレンテレフタレート系の樹脂、すなわちブチレンテレフタレート単位を80モル%以上含有するポリエステル系の樹脂が導電性カーボンプラック微粒子を練り込みやすく、且つ結晶化しやすいことから高い導電性能が得られるので好ましい。ポリエチレンテレフタレート系の樹脂も使用可能であるが、導電性カーボンプラック微粒子を多量に添加すると熔融紡糸の際の紡糸性が低下することとなる。そのため、紡糸性を高めるために共重合ポリエチレンテレフタレートを用いるということも考えられるが、共重合ポリエチレンテレフタレートを使用すると一般に結晶性が低下し、導電性能が低下することとなる。以上のことから、結晶を形成しやすいポリエステル系の樹脂であるポリブチレンテレフタレート系樹脂が特に優れていることとなる。また、導電層（A）を構成する樹脂の融点は200℃以上であることが実用耐久性の点で好ましい。より好ましくは、融点が210℃以上250℃以下の樹脂、特にポリエステルの樹脂である。

【0028】

また、ポリアミド系の重合体としては、主鎖にアミド結合（-CO-NH-）を有する重合体であれば特に限定されない。例としては、4, 6-ナイロン、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、6, 10-ナイロン、6, 12-ナイロン、11-ナイロン、12-ナイロン等の脂肪族ポリアミド；ナイロンMXD6（商品名「MXナイロン」：三菱ガス化学（株）社製）、商品名「アーレン」（三井化学（株）社製）等の芳香族ポリアミド等が挙げられる。好ましいものとしては、6-ナイロン、6, 6-ナイロン、6, 12-ナイロン、12-ナイロンが挙げられる。これらの中でも吸水による寸法変化、物性変化が小さく、製糸捲取り時の安定性に優れる点で、6, 6-ナイロン及び12-ナイロンがより好ましい。これらは1種類を単独で、又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

【0029】

更に、ジカルボン酸成分とジアミン成分とからなり、ジカルボン酸成分の60モル%以上が芳香族ジカルボン酸であり、かつジアミン成分の60モル%以上が炭素数6～12の脂肪族アルキレンジアミンである熱可塑性半芳香族ポリアミドを使用することができる。このような芳香族ジカルボン酸としては、耐熱性の点からテレフタル酸が好ましく、これに、イソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-フェニレンジオキシジ酢酸、1, 3-フェニレンジオキシジ酢酸、ジフェン酸、ジ安息香酸、4, 4'-オキシジ安息香酸、ジフェニルメタン-4, 4'-ジカルボン酸、ジフェニルスルホン-4, 4'-ジカルボン酸、

4, 4'-ビフェニルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸を1種類、又は2種類以上併用して使用することもできる。かかる芳香族ジカルボン酸の含有量はジカルボン酸成分の60モル%以上であることが好ましく、75モル%以上であることがより好ましい。

【0030】

上記芳香族ジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、マロン酸、ジメチルマロン酸、コハク酸、3, 3-ジエチルコハク酸、グルタル酸、2, 2-ジメチルグルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、トリメチルアジピン酸、ピメリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、スベリン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1, 3-シクロペンタンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸を挙げることができ、これらの酸は1種類のみならず2種類以上を用いることができる。更にトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸等の多価カルボン酸を繊維化が容易な範囲内で含有させることもできる。本発明においては、繊維物性、耐熱性等の点でジカルボン酸成分が100%芳香族ジカルボン酸であることが好ましい。

10

【0031】

また、ジアミン成分の60モル%以上は炭素数が6~12の脂肪族アルキレンジアミンで構成されることが好ましく、かかる脂肪族アルキレンジアミンとしては、1, 6-ヘキサレンジアミン、1, 8-オクタレンジアミン、1, 9-ノナレンジアミン、1, 10-デカンジアミン、1, 11-ウンデカンジアミン、1, 12-ドデカンジアミン、2-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、3-メチル-1, 5-ペンタンジアミン、2, 2, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2, 4, 4-トリメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン、2-メチル-1, 8-オクタレンジアミン、5-メチル-1, 9-ノナレンジアミン等の脂肪族ジアミンを挙げることができる。なかでも繊維物性、耐熱性の点で1, 9-ノナレンジアミン単独又は1, 9-ノナレンジアミンと2-メチル-1, 8-オクタレンジアミンとの併用が好ましい。この脂肪族アルキレンジアミンの含有量はジアミン成分の60モル%以上であることが好ましく、より好ましくは75モル%以上、とくに90モル%以上であることが好ましい。

20

【0032】

上述の炭素数6~12の脂肪族アルキレンジアミン以外のジアミンとしては、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、1, 4-ブタンジアミン等の脂肪族ジアミン；シクロヘキサレンジアミン、メチルシクロヘキサレンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナジメチルジアミン、トリシクロデカンジメチルジアミン等の脂環式ジアミン；p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等の芳香族ジアミン、あるいはこれらの混合物を挙げることができ、これらは1種類のみならず2種類以上を用いることができる。

30

【0033】

脂肪族アルキレンジアミンとして1, 9-ノナレンジアミンと2-メチル-1, 8-オクタレンジアミンとを併用する場合は、ジアミン成分の60~100モル%が1, 9-ノナレンジアミンと2-メチル-1, 8-オクタレンジアミンからなり、そのモル比は前者：後者=30：70~99：1、特に、前者：後者=40：60~95：5であることが繊維の紡糸性及び繊維物性の点で好ましい。

40

【0034】

また、導電性カーボンブラック微粒子が高濃度で練込まれた樹脂は、たとえマトリックスとなる樹脂が充分な繊維形成性を有していたとしても、紡糸性及び延伸性が不十分であり、単独での繊維化は難しい。したがって、導電層ポリマー(A)と保護層ポリマー(B)との複合化により繊維化工程性及び繊維物性の維持を行う。

【0035】

ここで、本発明の導電性芯鞘型複合繊維において、導電層(A)と保護層(B)の重量比(導電層/保護層)は、10/90~35/65である。カーボンブラック微粒子を含有する鞘成分の導電層(A)が繊維重量の35重量%を超えると紡糸時の曳糸性が低下す

50

る傾向にあり、紡糸断糸、延伸断糸が頻発する。このことから、導電層（Ａ）の割合は、２５重量％以下であることが好ましく、一方、芯成分の保護層（Ｂ）が繊維重量の６５重量％以上を占有しているのが必要であり、保護層（Ｂ）の割合は、好ましくは７０重量％以上である。しかしながら、導電層が余りにも少なくなると、導電層の連続性の点で問題が生じることから、導電層（Ａ）の割合としては１０重量％以上が必要であり、好ましくは、１５重量％以上である。

【００３６】

保護層（Ｂ）は、本発明の繊維化の際、良好な工程性を維持することと導電層（Ａ）との界面剥離を生じさせず、長期耐久性能を維持するための重要な役割を担っている。この保護層（Ｂ）を構成する重合体としては、繊維形成可能な熱可塑性重合体を使用することが重要であり、特に融点が２１０℃以上の熱可塑性結晶性ポリマーが耐久性能の点で本発明の保護層（Ｂ）用のポリマーとして使用される。曳糸性に劣るポリマーは基本的には本発明の保護層用樹脂としては不適である。

【００３７】

保護層（Ｂ）を構成する熱可塑性重合体としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンー２，６ージカルボン酸、４，４’ージカルボキシジフェニル、５ーナトリウムスルホイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸；アゼライン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸などのジカルボン酸成分と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、１，４ブタンジオール、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の脂肪族ジオール；ビスフェノールＡ又はビスフェノールＳのエチレンオキサイド付加物等の芳香族ジオール；シクロヘキサンジメタノール等の脂環族ジオールなどのジオール成分を用いて形成された繊維形成性ポリエステルを挙げることができる。

【００３８】

なかでも汎用ポリエステルであるエチレンテレフタレート単位、ブチレンテレフタレート単位を８０モル％以上、とくに９０モル％以上含有するポリエステルを挙げることができる。更に、これらに少量の添加剤、蛍光増白剤、安定剤等を含んでいてもよい。これらのポリエステルは、繊維化する際の熔融粘度特性が良好であり、更に繊維物性、耐熱性が優れたものとなる。なかでも、ポリエチレンテレフタレート系のポリエステルが繊維化工程性、繊維物性及び耐久性の点で好ましい。特に、融点が２４０℃以上、２８０℃以下のポリエステルが好ましい。更に、導電層（Ａ）を構成するポリエステル系ポリマーやポリアミド系ポリマーよりも融点が１０～５０℃高いポリエステル系のポリマーが保護層用のポリマーとして好ましい。したがって、導電層（Ａ）を構成する熱可塑性重合体としてポリブチレンテレフタレート系ポリエステルを用い、一方、保護層（Ｂ）を構成するポリマーとしてポリエチレンテレフタレート系ポリエステルを用いることが好ましいこととなる。

【００３９】

更にポリアミド系樹脂としては、４，６ーナイロン、６ーナイロン、６，６ーナイロン、６，１０ーナイロン、６，１２ーナイロン、１１ーナイロン、１２ーナイロン等の脂肪族ポリアミド、芳香族ポリアミド等が挙げられる。好ましいものとしては、６ーナイロン、６，６ーナイロン、６，１２ーナイロン、１２ーナイロンが挙げられる。ポリアミド系樹脂を用いた場合の好適なポリマーの組み合わせとして、導電層（Ａ）を構成する熱可塑性重合体としてナイロンー６系のポリアミドを用い、保護層（Ｂ）を構成するポリマーとしてナイロンー６６系ポリアミドを用いた場合であり、この場合には繊維物性と導電性能の両方において優れた導電性芯鞘型複合繊維が得られる。

【００４０】

更に、本発明においては、保護層（Ｂ）を形成する繊維形成性重合体のＳＰ値（Solubility parameter；溶解指数）（ $\phi 1$ ）と導電層（Ａ）を形成する熱可塑性重合体のＳＰ値（ $\phi 2$ ）が下記式（h）を満足するものを使用することが好ましい。この条件を満足する組み合わせのものは、両重合体の接着性が良好で、界面剥離が生じ

難く、繊維物性の点でも優れている。 $|\phi 1 - \phi 2| > 1.1$ の場合には、界面剥離が生じ易く、実用における耐久性は得られにくい。

$$0 \leq |\phi 1 - \phi 2| \leq 1.1 \quad (h)$$

(但し、上記式中、 $\phi 1$ は保護層(B)を形成する繊維形成性重合体のSP値 $[(cal/cm^3)^{1/2}]$ 、 $\phi 2$ は導電層(A)を形成する熱可塑性重合体のSP値 $[(cal/cm^3)^{1/2}]$ を意味する。)

【0041】

上記したような、導電層(A)を構成する熱可塑性重合体としてポリブチレンテレフタレート系ポリエステルを用い、一方、保護層(B)を構成するポリマーとしてポリエチレンテレフタレート系ポリエステルを用いた場合には、このSP値差を満足することとなる。また導電層(A)を構成する熱可塑性重合体としてナイロン-6系のポリアミドを用い、保護層(B)を構成するポリマーとしてナイロン-66系ポリアミドを用いた場合も、本発明において極めて優れた結果が得られるが、この場合にも、このSP値差を満足することとなる。より好ましくはSP値差が0.8以下の場合である。

【0042】

次に本発明において重要な要件である導電性芯鞘型複合繊維の断面形状(繊維軸方向に対して直角方向の断面)について詳述する。本発明の導電性芯鞘型複合繊維の断面形状形態は、保護層(B)が繊維の内部を占め、導電層(A)が、保護層(B)の表面を覆うごとく、繊維表面の85~100%、好ましくは繊維表面全体を実質的に全て(すなわち100%)を覆っているような断面形状であり、下記式(b)を満たすことが重要である。

$$1.04 \leq L_1 / L_0 \leq 10.0 \quad (b)$$

(但し、上記式中、 L_1 は、複合繊維の横断面における芯成分と鞘成分との界面長さ、 L_0 は、芯成分と同一太さの断面積を有する真円の円周長さをそれぞれ示す。)

この L_1 / L_0 比が本発明で規定する範囲内であることがなぜ必要なのかについての理論的説明は、現時点では推論の域を出ないが、恐らく複合成分の接着面積の増大によるものと推察される。

【0043】

L_1 / L_0 が1.04未満の場合、危険伸度(Re)が短いため、長期間使用している過程で、過酷な曲げ、引張り、屈曲、摩耗等の繰返しと同時に洗濯も繰返し行われ、その結果として必然的に導電性繊維の導電層部分の性能低下が進み、衣類としての除電性能が低下する。一方、 L_1 / L_0 が10.0より大きい場合は、安定な断面形成が困難である。 L_1 / L_0 は、好ましくは1.06以上であり、より好ましくは1.1以上である。一方、 L_1 / L_0 は、好ましくは7.0以下であり、より好ましくは、5.5以下であり、更に好ましくは3以下である。また、鞘成分(導電層)が繊維表面の85%未満しか被覆していない場合には導電性能が低下するため、下記式(g)を満たすことが重要である。

$$\text{鞘成分の繊維表面被覆率} \geq 85\% \quad (g)$$

上記鞘成分の繊維表面被覆率は、好ましくは90%以上であり、より好ましくは95%以上である。一方、被覆率は、通常100%以下である。

【0044】

特に本発明の導電性芯鞘型複合繊維の好適な断面形状として、導電層(被覆層)が、繊維横断面の中心部に向かって突出する突起部を2個以上有している場合であり、特に、2~4個の該突起部が等間隔で導電層から突出している場合が、紡糸のし易さの点で好ましい。したがって、突起部が2つの場合には、鞘成分層から繊維中心部に向けて突起部が繊維中心部を対象点として対面で存在している場合であり(図1に示す)、この場合が本発明において紡糸性及び導電性能の点で特に優れた結果が得られる場合である。また、突起部を10個以上有している場合も製造可能で、例えば、図2の断面形状は突起部を30個有している場合である。この場合には、抵抗値で代表される導電性能が、図1に示されるような突起部が2~4個の場合と比べて、導電性繊維に張力がかかり繊維が引き伸ばされても導電性能が失われにくく、この点では、突起部2~4個のものよりも優れている。しかしながら、突起部の数があまりにも多くなると、紡糸性が困難となる。したがって、突

10

20

30

40

50

起部の数としては50個以下が好ましい。よって、突起部が2～4個の場合が抵抗値の点で好ましく、また突起部が10～50個のものが伸度に対する導電性能の点で好ましいこととなる。より好ましくは、突起部が2個の場合と16～40個の場合である。

【0045】

本発明において、好適な個々の突起部の形状としては、突起物の繊維中心部方向の長さ x と繊維の外径（直径） R との比（ x/R ）が0.05～0.35の範囲にあることが導電性能及び繊維物性の点で好ましく、更に突起部の幅（突起部の繊維中心方向の直角方向の長さ y ）は、個々の突起部の平均値で、突起部の該長さ x よりも小さく、かつ突起部の繊維中心方向の直角方向の長さ y と外径（直径） R との比（ y/R ）が、0.02～0.2の範囲、すなわち繊維中心部方向に長く伸びているような形状を有している場合が好ましい。比（ x/R ）が0.35より大きくなると、保護層が突起部により複数に分割されるような形状となり、保護層としての繊維を保護して破断強度等の物性を担う力が低下する。また比（ x/R ）が0.05より短い場合も、突起部を設けた効果が低下する。また、突起部の大きさとしては、複数の突起部がほぼ同一の大きさで、ほぼ同一の形状を有している場合が、紡糸のし易さの点で好ましい。

10

【0046】

本発明の導電性芯鞘型複合繊維は、フィラメント電気抵抗値として $5 \times 10^5 \Omega / \text{cm}$ ～ $5 \times 10^9 \Omega / \text{cm}$ 、好ましくは $5 \times 10^5 \Omega / \text{cm}$ ～ $5 \times 10^8 \Omega / \text{cm}$ であることを特徴とする。電気抵抗値が $5 \times 10^5 \Omega / \text{cm}$ 未満では異常放電が発生し、 $5 \times 10^9 \Omega / \text{cm}$ より大きい場合は導電性能が発現しないため好ましくない。

20

【0047】

本発明の導電性芯鞘型複合繊維のフィラメント電気抵抗値は、主として導電性カーボンブラックの量、延伸倍率、加熱帯域の温度、及び導電層（A）を構成する熱可塑性重合体の種類等により決定される。また、巻取速度を低くしたり、加熱帯域の温度を高くしたり、導電性カーボンブラックの添加量を高めたり、導電層（A）を構成する熱可塑性重合体として上記した好適なポリマーを選択したりすること等により電気抵抗値を低くすることが出来る。

【0048】

本発明において、得られる導電性芯鞘型複合繊維の単繊維繊度が、下記式（c）を満たすことが重要である。

30

$$1. \quad 5 \leq \text{繊度} (\text{dte x}) \leq 20 \quad (c)$$

単繊維繊度が、 1.5 dte x 未満では紡糸工程性が不安定であるため好ましくなく、 20 dte x より大きい場合は、繊維物性として実使用における耐久性が得られない。好ましくは、 $2.0 \sim 10 \text{ dte x}$ の範囲である。

【0049】

本発明において、保護層（B）を形成する繊維形成性ポリマー中に、導電性カーボンブラック以外の無機微粒子であって、平均粒径 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の無機微粒子が0.05～10重量%の割合で含有されていることが導電性繊維の紡糸性の点で、更に製編織性の点で好ましい。すなわち、無機微粒子の含有量が0.05重量%未満の場合には、得られた導電性繊維にループ、毛羽、繊度斑等を生じ易くなり、10重量%を超えると工程通過性が悪く断糸の原因となる。より好ましくは0.2～5重量%の割合で無機微粒子を含有する場合である。

40

【0050】

ポリマー中に含有する無機微粒子の種類としては、実質的に劣化作用をもたず、それ自体で安定性に優れるものであればいずれも使用できる。かかる無機微粒子の代表例としては、シリカ、アルミナ、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウムなどの無機微粒子を挙げることができ、これらは単独で使用しても2種以上併用してもよい。

【0051】

無機微粒子の平均粒径は、 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは $0.02 \sim 0.6 \mu\text{m}$ である。平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満であると延伸時の糸条にかかる

50

張力などに僅かな変動を生じてでも得られる繊維にループや毛羽、織度斑などが発生するようになる。一方、平均粒径が $1\text{ }\mu\text{m}$ を超えると繊維の紡糸性、延伸性の低下をもたらす、紡糸断糸、延伸捲付などを発生し易くなる。尚、ここでいう平均粒径とは遠心沈降法を用いて求めた値をいう。

【0052】

無機微粒子の添加方法については特に制限されず、ポリマーの重合時から熔融紡出直前までの任意の段階で無機微粒子がほぼ均一にポリマー中に混合されているように添加、混合すればよい。

【0053】

本発明の導電性芯鞘型複合繊維の製造方法には、芯鞘型複合繊維を製造するために一般に使用される熔融紡糸装置を使用する。ただし、導電層（A）が所望の状態で繊維表面に露出するようにするためには、紡糸装置内での分配板における導電ポリマー用の導入孔と保護ポリマー用の導入孔の位置関係を調節したり、両ポリマーの複合比率を調整することが好ましい。

【0054】

従来、導電性複合繊維を製造する方法としては、一般的に、次のような方法で製造されている。

(i) 単に紡糸しただけの未延伸繊維をそのまま導電性繊維として使用する方法

(ii) 紡糸した繊維を一旦ボビンに巻き取り、そしてそれを延伸する方法

(iii) 吐出した繊維を第一ローラーで集束し、巻き取ることなく直ちに延伸する、いわゆる紡糸直結延伸する方法

【0055】

しかしながら、上記（i）の方法の場合には、得られる導電性繊維自体の強度が低く、且つ導電層のカーボンブラック微粒子がストラクチャーを形成しないことから満足できる導電性能が得られない。一方、上記（ii）や（iii）の方法の場合には、繊維製造工程において導電層が繊維中で無理やり延伸されるため、導電層が切断されたり、あるいは切断されなかったとしても、導電性カーボンブラック微粒子のストラクチャー構造が破壊されたりする。また上記（ii）や（iii）の方法の場合には、導電性繊維の製造中に導電層が切断されなかったとしても、その後の布帛の製造工程、縫製工程、更には衣料の着用時あるいは衣料の洗濯時に、導電性繊維にわずかな外力がかかると導電層が容易に切断され、容易に導電性能が失われるという欠点を有している。

【0056】

本発明では、上記したような従来方法の有する問題点を解消するために、特殊な紡糸方法を採用している。すなわち、本発明は、導電性カーボンブラック微粒子を含有する熱可塑性重合体（A）からなる導電層が鞘成分を構成し、繊維形成性熱可塑性重合体（B）からなる保護層が芯成分を構成し、（A）と（B）の合計重量に対する（A）の割合が $10\sim 35$ 重量％であり、複合繊維の横断面における芯成分と鞘成分との界面長さ L_1 と芯成分と同一太さの断面積を有する真円の円周長さ L_0 との比 L_1/L_0 が $1.04\sim 10.0$ を満足し、かつ鞘成分の繊維表面被覆率が 85% 以上である導電性芯鞘型複合繊維を製造する方法において、以下の（1）～（5）をその順序で行い、かつ下記（6）を満足するように行うことを特徴とする導電性芯鞘型複合繊維の製造方法である。

（1）上記（A）の熔融ポリマー液と（B）の熔融ポリマー液を合流して複合紡糸口金より熔融吐出する

（2）吐出された熔融ポリマー流を、一旦ガラス転移点未満の温度に冷却する

（3）次いで加熱装置内を走行させて延伸熱処理する

（4）その後油剤を付与する

（5） 3000 m/分 以上の速度で巻き取る

（6）上記（1）～（3）の工程を、吐出ポリマー流及びそれが固化されて形成される糸条が最初にローラーあるいはガイドに接する以前に行う。

【0057】

すなわち、本発明方法の特徴点は、熔融吐出した複合ポリエステルフィラメントを、一旦冷却した後、チューブヒーターなどの加熱帯域を用いて加熱延伸処理するものであり、しかも、上記熔融吐出から加熱延伸（加熱帯域通過後）までをローラーやガイドに実質的に接触させることなく行うものである。このような方法を用いることにより、導電性繊維はローラー間やガイドローラー間で無理やり延伸されるのではなく、吐出された熔融ポリマーから加熱装置内のゾーンにおいて、延伸倍率が自動的に調節されることとなるため、導電層が切断されるほど延伸されることがなく、しかも延伸が行われていることから、保護層は十分に延伸され、高い繊維物性のものとなっている。更に、導電層は延伸され、結晶化されており、且つその非晶部分は、分子運動が可能な状態となっており、その結果、導電層に張力がかかっても、導電層は切断せずに伸びる余地が大きく導電性能を失うことがない。加熱延伸する際の加熱温度としては、導電層（A）構成ポリマー及び保護層（B）構成ポリマーがともにガラス転移温度以上、融点以下の温度となるような温度条件が好ましい。なお、上記（5）の工程では、3000m/分以上の速度で巻き取られるが、3000m/分未満の速度の場合には、繊維は十分な実用耐久性を有さず、前記した繊維物性が得られにくい。

10

【0058】

本発明では、上記したような方法を用いることにより得られる本発明の導電性芯鞘型複合繊維の破断強度（DT）が、下記式（d）を満たすことが重要である。

$$1.8 \leq \text{破断強度 (cN/dtex)} \leq 4.5 \quad (d)$$

破断強度（DT）が、1.8cN/dtex未満の場合には、繊維が延伸不十分となり、導電層の結晶化が不十分であることから導電性が低下する。また、4.5cN/dtexを超える場合には、導電性芯鞘型複合繊維に過度の延伸が掛けられていることとなり、導電性の耐久性が得られないこととなる。このような破断強度は、上記した特殊な紡糸方法を用いることにより容易に達成される。好ましくは、2.5cN/dtex以上であり、4.0cN/dtex以下である。なお、破断強度を下げるためには、巻取速度を下げればよい。

20

【0059】

また、本発明では、得られる導電性芯鞘型複合繊維の破断伸度（DE）が、下記式（e）を満たすことが重要である。

$$50 \leq \text{破断伸度 (\%)} \leq 90 \quad (e)$$

30

破断伸度（DE）が50%未満の場合には、繊維は過度の延伸が行われたことを意味し、導電層が切断され易いという問題点を有している。また破断伸度が90%を超える場合にも、導電性繊維は十分に延伸されていないことを意味し、繊維物性が得られないことはもちろんのこと、導電性についても満足できるものとはならない。このような破断伸度についても、上記したような特殊な紡糸方法を用いることにより容易に達成できる。破断伸度は、好ましくは、60～80%の範囲である。破断伸度を下げるためには巻取速度を上げればよい。

【0060】

更に、本発明では、得られる導電性芯鞘型複合繊維の100℃熱水中の収縮率、すなわち沸水収縮率（Wsr）が、下記式（f）を満たすことが重要である。

40

$$100^\circ\text{C熱水中の収縮率} \leq 20\% \quad (f)$$

沸水収縮率（Wsr）が20%以下であることにより、寸法安定性に優れ、導電層が切断されにくいこととなる。好ましくは15%以下である。しかしながら、あまりに低いと後工程において導電層が切断し易いことから3%以上が好ましい。このような沸水収縮率は、上記したような紡糸方法を用い、加熱帯域の長さ及び温度を調節することにより達成される。すなわち、加熱帯域の長さを長くしたり、また加熱帯域の温度を高めることにより、熱処理がより進行し、沸水収縮率は低下する。

【0061】

このようにして紡糸及び延伸された本発明の導電性繊維に、次に、油剤付与装置にて給油され、その後、更に必要に応じてインターレーサー等を用いて空気交絡処理を行った後

50

、引き取りローラーをへて3000m/分以上の速度で、好ましくは3000m/分～4500m/分の巻取速度で巻き取られる。巻取速度が3000m/分未満の場合には、実用耐久性が不十分となり、目的とする導電性繊維は得られない。巻取速度の上限値については延伸工程通過性の点で5000m/分以下であるのが好ましい。より好ましい巻取速度としては、3500～4500m/分の範囲である。

【0062】

また、本発明の方法において油剤を付与することは後工程の通過性を確保する上で必須であり、用いられる油剤としては鉱物油を主体に、それに帯電防止剤等をブレンドしたものが挙げられる。繊維表面に付与される油剤の量としては繊維重量に対して0.3～2重量%の範囲である。

10

【0063】

なお、上記(2)の冷却方法としては、冷却風の温度を約20～30℃、冷却風の湿度を約20～60%、冷却風の吹付け速度を0.4～1m/秒程度とすることにより、織度斑、性能斑を起こすことなく高品質の繊維を得ることができる。また、上記(3)で用いる加熱帯域の長さとしては0.6m以上4m以下、加熱帯域の温度は150℃以上220℃以下が均一かつ円滑に延伸を行う上で望ましい。通常は、上記(3)の加熱帯域は紡糸ノズルの下1～2mの範囲に加熱帯域の上端がくるように設置される。

【0064】

また、このような方法で得られる本発明の導電性芯鞘型複合繊維の単繊維繊度は、1.5～20dtex程度のものである。特に好ましい実施態様としては、このような導電性芯鞘型複合繊維を3～10本、より好ましく3～6本束ねたマルチフィラメントであって、同マルチフィラメントの合計繊度が10～40dtexであるマルチフィラメントの状態である場合である。このように、導電性芯鞘型複合繊維をマルチフィラメントとすることにより、1本の繊維(フィラメント)の導電層が破断した場合であっても、残りのフィラメントが導電性を有することによりマルチフィラメント全体の導電性能が損なわれることがない。ただマルチフィラメントの合計繊度や本数が低い場合には、導電性が十分に得られず、逆にマルチフィラメントの合計繊度や本数が高い場合には、衣料等に導電性繊維を打ち込んだことによる黒色が目立つようになり、審美性の点で劣ることとなる。したがって、上記の本数及び合計繊度が好ましいこととなる。

20

【0065】

本発明の導電性芯鞘型複合繊維は、色々な形態で、種々の除電性が要求される用途に用いられる。例えば、本発明の導電性マルチフィラメントと非導電性マルチフィラメントを混織し、かつ導電性マルチフィラメントが側糸、非導電性マルチフィラメントが芯糸となるように、導電性マルチフィラメントの方が1～30%糸長が長くなるように混織して用いることができる。芯糸としてはポリエステル系のマルチフィラメントが好ましい。芯糸となる非導電性マルチフィラメントのトータル太さとしては、20～120dtexの範囲が好ましい。混織糸とする場合には、芯糸と側糸が分離しないように交絡を付与するのが一般的であり、交絡を付与した後、混織糸に撚を付与しても良い。

30

【0066】

また、非導電性のマルチフィラメントを芯糸とし、その周りに導電性マルチフィラメントを螺旋状に巻きつけても良い。芯糸の太さとしては上記混織糸の場合と同様のものが用いられ、芯糸としてポリエステル系マルチフィラメントが好適であることも同様である。このような導電性芯鞘型複合繊維を使用したマルチフィラメントは、織物や編物等の布帛に、5～50mm間隔に一本の割合で経糸及び／又は緯糸の一部として打ち込まれる。その結果、得られる織編物は除電性能を有するものとなる。

40

【0067】

このような織編物は、除電性が要求される用途に用いられ、例えば、クリーンルームで着用される防塵衣として、また、化学プラントで従事する作業員や化学薬品を扱う作業員のように、静電気により爆発の可能性のある職場で従事する労働者の除電用ワーキングウェアとして使用することができる。更に、本発明の導電性芯鞘型複合繊維は、除電カーペ

50

ットのパイルの一部として、更に複写機の除電ブラシしても用いることができる。

【実施例】

【0068】

以下に実施例によって本発明を詳述するが、これによって本発明は何ら限定されるものではない。なお、各種評価は以下に示す方法で行った。

【0069】

[電気抵抗値]

電圧電流計法により、平行クリップ電極にセットされた導電性繊維（単繊維）試料に、直流電圧25～500Vを印可し、その電圧とその時の試料に流れる電流値からオームの法則により求めた。また、本発明で規定される電気抵抗値は100V印可時で求めたものである。

10

【0070】

[100℃熱水中での収縮率（Wsr）]

初荷重1mg／デニール下で試料に50cm間隔の印をつけ、次いで試料を98℃の熱水中に5mg／デニールの荷重下30分間放置し、その後取り出して1mg／デニール荷重下で印の間隔L'cmを測定し次式により算出した。

$$Wsr(\%) = [(50 - L') / 50] \times 100$$

【0071】

[繊維の破断強度及び破断伸度の測定方法]

JIS L1013に準ずる。繊維長10cm、伸長速度100％／分、常温で測定。

20

【0072】

[耐久性評価方法]

導電性繊維の筒編地を200回連続洗濯後に、導電性繊維の破断強度及び電気抵抗値を測定した。

A：強度保持率95％以上、電気抵抗値の変化率1以下

B：強度保持率90％以上95％未満、電気抵抗値の変化率1以上2以下

C：強度保持率70％以上90％未満、電気抵抗値変化率2以上3以下

D：強度保持率70％未満、電気抵抗値変化率3以上

強度保持率＝{(処理前破断強度－処理後破断強度)／処理前破断強度}×100}

電気抵抗値の変化率＝|log(R₁／R₀)|

30

R₀は0HL（洗濯未処理）の糸抵抗値（Ω／cm・f）、R₁は200HL後（洗濯200回後）の糸抵抗値（Ω／cm・f）

【0073】

[溶解指数：SP値]

SP値＝ρΣG／Mにより計算した値。

G：原子及び原子団の凝集エネルギー定数

M：構造単位分子量

【0074】

[導電層の表面被覆率、突起部形状、芯鞘比率、繊維度、L₁／L₀]

繊維横断面の電子顕微鏡写真（×2000倍）から任意の10個の繊維横断面を選び、その平均値を求める。

40

【0075】

実施例1

導電ポリマー層（A）は鞘成分として、導電性カーボンブラック微粒子を25重量%含有したポリブチレンテレフタレート（PBT：融点225℃）を用い、保護ポリマー層（B）は芯成分として平均粒子径0.4μmの酸化チタンを0.5重量%含有するポリエチレンテレフタレート（PET：融点255℃）を用い、複合比率（鞘／芯）18／82（重量%）、図1に示すような突起部が鞘成分から繊維中心部に向けて2個存在しており、繊維表面の全てが導電層により覆われている芯鞘型断面で複合紡糸し、8本の芯鞘型複合フィラメントの集合体からなり、その合計繊維度が22dtexの導電性複合マルチフィラ

50

メントを得た。1本の導電性芯鞘型複合繊維の繊維度は2.8 d t e xであった。

【0076】

紡糸方法として、上記(A)の溶融物と(B)の溶融物を合流して複合紡糸口金より溶融吐出し、吐出された溶融ポリマーを、一旦ガラス転移点未満の温度に冷却し、次いで加熱装置内を走行させて延伸熱処理し、その後に油剤を付与し、そして4000m/分の速度で巻き取る方法を用い、上記吐出糸条が最初にローラーあるいはガイドに接する以前に上記延伸熱処理を行った。なお、上記冷却方法として、25℃の冷却風を0.4m/秒の速度でノズル直下の繊維に吹き当てた。また、延伸熱処理方法として、ノズル直下1.4mの位置に、直径3cm、長さ1mの加熱チューブを設け、チューブ内を175℃に保つ方法を用いた。繊維化工程性は良好で問題なかった。この導電性芯鞘型複合繊維の構成及び繊維化工程性の評価結果を表1にまとめて示す。この導電性芯鞘型複合繊維は、表面の全てを導電層により覆われていた。

10

【0077】

得られた導電性芯鞘型複合繊維において導電ポリマー層(A)は繊維軸方向に均一に連続されていた。また、複合繊維の25~500V印加時の電気抵抗値は $2.4 \times 10^7 \Omega / \text{cm} \cdot \text{f}$ であり、非常に安定しており、低印加電圧下においても優れた導電性能を有するものであった。得られた繊維を筒編状とし、200回のHL後も性能は $10^7 \Omega / \text{cm} \cdot \text{f}$ レベルで良好であった。結果を表2に示す。

【0078】

次いで、得られた導電性複合マルチフィラメントを、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート)/綿=65/35の混紡糸に螺旋状に巻きつけてカバーリングし、ポリエステル(ポリエチレンテレフタレート)/綿=65/35、綿番手20S/2のタテ糸に80本に1本の割合で打ち込んでタテ80本/in、ヨコ50本/inの2/1ツイル織物とし、引き続き、通常のポリエステル綿混織物の条件で染色加工仕上げを行った。

20

【0079】

織物の表面抵抗値は $10^7 \Omega / \text{cm}$ であった。4ヶ月間実着用し、その間に80回繰返し洗濯を行った後の表面抵抗値は $10^7 \Omega / \text{cm}$ であり、優れた除電性能を有し、かつその除電性能の耐久性も非常に優れたものであった。得られた結果を表2に示す。なお、表2における実施例1~8の $\log(R_1/R_0)$ 比の値は、各実施例の $\log(R_1/R_0)$ 値を分母とし、比較例1の $\log(R_1/R_0)$ 値を分子として算出される値である。この値が基準値である1より大きくなるに従って、性能がより優れていることを意味する。

30

【0080】

実施例2~4

導電ポリマー層(A)及び保護ポリマー層(B)として、表1の実施例2~4に示すものを使用し、カーボンブラック添加量及び微粒子添加量を表1の実施例2~4に示す添加量とし、それぞれ芯と鞘を形成するようにした以外は実施例1と同様に繊維化して導電性複合フィラメントを作成し、そして得られた繊維を性能評価に供した。その結果、得られた導電繊維及びこれを用いた織物評価ともに良好であった。得られた結果を表2に示す。なお、得られた導電性芯鞘型複合繊維の単繊維繊維度は2.8 d t e xであった。表1におけるNy6はナイロン6を表し、Ny66はナイロン6.6を表す。

40

【0081】

実施例5~7

図2、図3及び図4に示す断面形状を形成するための紡糸口金部品をそれぞれ使用する以外はそれぞれ実施例1と同様に実施し、導電性複合フィラメントを得た。耐酸性及び電気性能も良好であった。評価結果を表2に示す。なお、実施例6及び7において、導電層(A)の繊維表面被覆率は92%で、単繊維繊維度は2.8 d t e xであった。

【0082】

実施例8

実施例1において、導電ポリマー層(A)は鞘成分として、導電性カーボンブラック微

50

粒子を35重量%含有した半芳香族ポリアミド（PA9MT：ジアミン成分が1，9-ノナンジアミンと2-メチル-1，8-オクタンジアミンのモル比1：1の混合物、ジカルボン酸成分がテレフタル酸。SP値：11.5）を用い、保護ポリマー層（B）は芯成分として平均粒子径0.4 μmの酸化チタンを0.5重量%含有するポリエチレンテレフタレートを用いた。複合比率（鞘／芯）18／82（重量%）、図1に示すような突起部が鞘成分から繊維中心部に向けて2個存在している芯鞘型断面で、実施例1と同様に複合紡糸し、8本の芯鞘型複合フィラメントの集合体からなり、その合計繊維度が22 d t e xの導電性複合マルチフィラメントを得た。1本の導電性芯鞘型複合繊維の繊維度は2.8 d t e xであった。得られた導電性マルチフィラメントを実施例1と同様に織物に加工した。この導電性芯鞘型複合繊維及び織物の性能を表1に示す。この導電性芯鞘型複合繊維の場合も、繊維表面が全て導電層により覆われていた。

10

【0083】

比較例1

導電層（A）と保護ポリマー層（B）とがそれぞれ鞘と芯を形成し、図5に示すような横断面（すなわち突起部が存在していない断面形状）を形成するための紡糸口金部品を使用した以外は実施例1と同様に繊維化して性能評価に供した。その結果、得られた導電繊維及びこれを用いた織物評価ともに本発明の繊維に比べて性能が低かった。特に、耐久性の点で本発明品よりもかなり劣るものであった。得られた結果を表2に示す。なお、得られた導電性繊維の単繊維繊維度は2.8 d t e xであった。

【0084】

20

【表 1】

	A成分ポリマー			B成分ポリマー				複合比率 (A/B)	断面形状	L ₁ /L ₀	突起部の形状		
	ポリマー	カーボン ブラック 添加量 (wt%)	SP値 (φ 1)	種類	微粒子種	微粒子 添加量 (wt%)	SP値 (φ 2)				個数	x/R	y/R
実施例1	PBT	25	10	PET	TiO ₂	0.5	10.7	18/82	図1	1.11	2	0.28	0.14
実施例2	PET	25	10.7	PET	SiO ₂	3	10.7	18/82	図1	1.1	2	0.26	0.14
実施例3	Ny6	35	12	Ny66	TiO ₂	0.5	12.8	18/82	図1	1.08	2	0.2	0.14
実施例4	Ny6	35	12	Ny6	TiO ₂	0.5	12	18/82	図1	1.09	2	0.21	0.16
実施例5	PBT	25	10	PET	TiO ₂	0.5	10.7	18/82	図2	6.1	30	0.3	0.03
実施例6	PBT	25	10	PET	TiO ₂	0.5	10.7	18/82	図3	1.23	3	0.2	0.1
実施例7	PBT	25	10	PET	TiO ₂	0.5	10.7	18/82	図4	1.31	4	0.17	0.09
実施例8	PA9MT	35	11.5	PET	TiO ₂	0.5	10.7	18/82	図1	1.11	2	0.28	0.14
比較例1	PBT	25	10	PET	TiO ₂	0.5	10.7	18/82	図5	1	0	—	—

【0085】

10

20

30

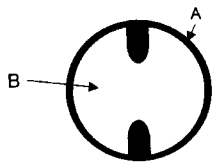
40

【表 2】

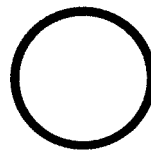
	原系物性				$\log(R_1/R_0)$ 比			
	抵抗値 ($\Omega/\text{cm}\cdot\text{f}$)	DT (cN/dtex)	DE (%)	Wsr (%)		耐久性	生地電気 特性	総合評価
実施例1	2.4×10^7	3.1	71	8.1	1.3	B	B	B
実施例2	3.6×10^7	3.3	68	9.4	1.2	B	B	B
実施例3	4.0×10^6	2.8	65	10.4	1.08	B	B	B
実施例4	6.2×10^6	2.4	80	11	1.09	B	B	B
実施例5	6.8×10^7	3.4	72	7.9	1.5	B	B	B
実施例6	7.8×10^7	3	69	8	1.2	B	B	B
実施例7	8.6×10^7	3.1	70	8.1	1.3	B	B	B
実施例8	5.0×10^6	3	65	8	1.1	B	B	B
比較例1	2.1×10^7	2.7	81	9	1	D	B	D

10

【図 1】



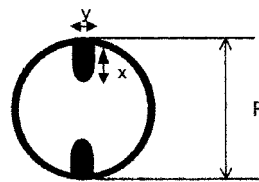
【図 5】



【図 2】



【図 6】



【図 3】



【図 4】



フロントページの続き

- (72)発明者 古賀 宣広
岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内
- (72)発明者 河本 正夫
岡山県倉敷市玉島乙島7471番地 株式会社クラレ内
- (72)発明者 吉岡 謙一
愛媛県西条市朔日市892番地 株式会社クラレ内

審査官 斎藤 克也

- (56)参考文献 特開昭63-085114 (JP, A)
特開2004-277957 (JP, A)
特開2005-256231 (JP, A)
特開平10-001824 (JP, A)
特開2003-105634 (JP, A)
特開2006-097145 (JP, A)
特開平01-213411 (JP, A)
特開昭60-224812 (JP, A)
特開昭57-029611 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | | | |
|------|------|---|-------|
| D01F | 8/00 | - | 8/18 |
| D01D | 1/00 | - | 13/02 |