

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第3部門第5区分  
 【発行日】平成18年3月30日(2006.3.30)

【公開番号】特開2004-68240(P2004-68240A)  
 【公開日】平成16年3月4日(2004.3.4)  
 【年通号数】公開・登録公報2004-009  
 【出願番号】特願2003-39385(P2003-39385)  
 【国際特許分類】

**D 0 1 F 6/54 (2006.01)**

【F I】

D 0 1 F 6/54 D

【手続補正書】  
 【提出日】平成18年2月14日(2006.2.14)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ)アクリロニトリル系ポリマーと(ロ)酢酸セルロースの混合物を主成分とし、(ハ)酢酸セルロースに対し可塑化能力を有する可塑剤を含む組成物からなることを特徴とする複合繊維。

【請求項2】 (イ)アクリロニトリル系ポリマーと(ロ)酢酸セルロースの混合物を主成分とし、(ハ)酢酸セルロースに対し可塑化能力を有する可塑剤及び(ニ)水酸基、アミノ基、アミド基、カルボキシ基及びエポキシ基の群から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリマーセグメントAとアクリロニトリルポリマーを主とするポリマーセグメントBからなるブロックコポリマー又はグラフトコポリマーを含む組成物からなることを特徴とする複合繊維。

【請求項3】 (イ)アクリロニトリル系ポリマーと(ロ)酢酸セルロースの混合物を主成分とし、(ハ)酢酸セルロースに対して可塑化能力を有する可塑剤と共に、共通溶剤に溶解した紡糸原液を用いて紡糸することを特徴とする複合繊維の製造方法。

【請求項4】 (イ)アクリロニトリル系ポリマーと(ロ)酢酸セルロースの混合物を主成分とし、(ハ)酢酸セルロースに対して可塑化能力を有する可塑剤及び(ニ)水酸基、アミノ基、アミド基、カルボキシ基及びエポキシ基の群から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリマーセグメントAとアクリロニトリルポリマーを主とするポリマーセグメントBからなるブロックコポリマー又はグラフトコポリマーと共に、共通溶剤に溶解した紡糸原液を用いて紡糸することを特徴とする複合繊維の製造方法。

【請求項5】 紡糸後、湿熱状態にて4.0倍以下で1次延伸した後、更に乾熱雰囲気下にて5.0倍以下で2次延伸し、湿熱延伸と乾熱延伸との総延伸倍率を3.0～8.0倍とする請求項3又は4に記載の複合繊維の製造方法。

【手続補正2】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】0003  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【0003】

アクリロニトリル系ポリマーと酢酸セルロースとは、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド等の共通溶剤に溶解させることが可能であり、ア

クリロニトリル系ポリマーと酢酸セルロースとからなる混合溶液（例えばポリマー濃度 20 質量%）は、比較的安定性に優れ、相当長時間相分離しない安定な状態が保持される。

【手続補正 3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0010】

【発明の実施の形態】

本発明の複合繊維を構成する組成物は、アクリロニトリル系ポリマーと酢酸セルロースの混合物を主成分とするものであり、アクリロニトリル系ポリマーには、紡糸工程での安定性、紡績工程での可紡性、糸物性等の面から、アクリロニトリルが好ましくは 50 質量%以上、より好ましくは 85 質量%以上含有されるアクリロニトリルと共重合可能なビニル系モノマーとのコポリマーが用いられる。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0013】

アクリロニトリル系ポリマーと酢酸セルロースの混合物は、アクリロニトリル系ポリマーが 50 ~ 80 質量%、酢酸セルロースが 50 ~ 20 質量%の範囲の構成比で含まれる混合物であることが望ましい。酢酸セルロースの量が 20 質量%未満の場合は、複合繊維としての特徴であるドライ感が得られ難く、また酢酸の消臭性能、吸湿性が得られ難くなる。また酢酸セルロースの量の上限は 50 質量%を超えないことが紡糸性、糸物性の低下を抑制するうえで好ましい。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0014】

また、本発明の複合繊維を構成する組成物において、前記混合物の主成分以外に成分として含まれる可塑剤は、酢酸セルロースに対し可塑化能力を有するものであり、酢酸セルロースに対し可塑化能力を有する可塑剤としては、フタル酸ジメチル、リン酸トリフェニル、ビスフェノール A、テレフタル酸ビスヒドロキシエチル、トリアセチン、ポリエチレングリコール等が挙げられ、これらは単独或いは 2 種以上組み合わせられていてもよい。可塑剤は、アクリロニトリル系ポリマーと酢酸セルロースとの前記比の混合物中に含まれる酢酸セルロースの量に対し 0.5 ~ 40 質量%、より好ましくは 5 ~ 35 質量%、換言すれば前記比の混合物に対し 0.1 ~ 20 質量%、より好ましくは 1 ~ 17.5 質量%、含まれることが望ましい。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

本発明における可塑剤は、酢酸セルロースの延伸性を向上させるものである。通常、酢酸セルロースは、延伸性がアクリロニトリル系ポリマーに比較して極めて劣るため、アクリロニトリル系ポリマーと酢酸セルロースとが溶解した紡糸溶液を、例えば湿式紡

系にて製系する場合、繊維形成中にアクリロニトリル系ポリマーと酢酸セルロースの界面での剥離或いは酢酸セルロースの破断が起こり、結果的に擦過等によりフィブリル化し易い複合繊維となるが、本発明における可塑剤は、酢酸セルロースの可塑化により延伸性を向上させて複合繊維のフィブリル化を防止する機能を果たす。組成物における可塑剤の含有量が酢酸セルロースの量に対し0.5質量%未満では、延伸性の向上効果がなく、40質量%を超えると、紡糸性が低下する。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

更にまた、本発明の複合繊維を構成する組成物において、前記混合物の主成分以外に成分として含まれるブロックコポリマー又はグラフトコポリマーは、水酸基、アミノ基、アミド基、カルボキシル基及びエポキシ基の中から選択される少なくとも一つの官能基を有するポリマーセグメントAとアクリロニトリルポリマーを主とするポリマーセグメントBからなるブロックコポリマー又はグラフトコポリマーである。2種のセグメントよりなるブロックコポリマー又はグラフトコポリマーは、アクリロニトリル系ポリマーと酢酸セルロースとの前記比の混合物に対し1～15質量%、より好ましくは2～10質量%含まれることが望ましい。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0017】

この2種のセグメントよりなるブロックコポリマー又はグラフトコポリマーは、アクリロニトリル系ポリマーと酢酸セルロースとの界面を安定化させ、この界面安定化によりアクリロニトリル系ポリマーと酢酸セルロースの接着力を高めるものであり、可塑剤と併存する場合には、より大きなフィブリル化防止効果を発揮する。ブロックコポリマー又はグラフトコポリマーの含有量がアクリロニトリル系ポリマーと酢酸セルロースの混合物に対し1質量%未満では、アクリロニトリル系ポリマーと酢酸セルロースの界面の安定化効果がなく、15質量%を超えると、紡糸性が低下する。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0021】

本発明の複合繊維を構成する組成物には、必要に応じ、耐候安定剤、抗菌剤、顔料、染料、制電剤、導電剤、防汚剤等の添加剤が更に成分としてアクリロニトリル系ポリマーと酢酸セルロースの混合物に対し30質量%を超えない範囲で加えられていてもよい。また、繊維の断面形状も、特に制限はなく、円形、空豆形、楕円形、ドックボーン、扁平等のいずれであってもよい。

【手続補正10】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0023

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0023】

紡糸原液の調製には、組成物の構成成分を共通して溶解し得る溶剤が用いられ、共通溶剤としてジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド等の有機溶剤が好ましく用いられるが、これらに特に限定されることはない。紡糸原液としては、好ましくは、(イ)アクリロニトリル系ポリマー50～80質量%と(ロ)酢酸セルロース50～20質量%の混合物、(ハ)酢酸セルロースに対して可塑化能力を有する可塑剤、又は更に(ニ)水酸基、アミノ基、アミド基、カルボキシ基及びエポキシ基の群から選ばれる少なくとも一つの官能基を有するポリマーセグメントAとアクリロニトリルポリマーを主とするポリマーセグメントBからなるブロックコポリマー又はグラフトコポリマーとを共通溶剤に溶解した紡糸原液であって、(ハ)可塑剤をアクリロニトリル系ポリマーと酢酸セルロースとの前記比の混合物中に含まれる酢酸セルロースの量に対し0.5～40質量%、換言すれば前記比の混合物に対し可塑剤を0.1～20質量%、(ニ)ブロックコポリマー又はグラフトコポリマーをアクリロニトリル系ポリマーと酢酸セルロースとの前記比の混合物に対し1～15質量%含む紡糸原液を用いる。また、紡糸原液には、必要に応じ、更に耐候安定剤、抗菌剤、顔料、染料、制電剤、導電剤、防汚剤等が加えられていてもよい。

【手続補正11】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0024

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0024】

紡糸原液を調製方法としては、特に制限はなく、例えばアクリロニトリル系ポリマー、酢酸セルロース、酢酸セルロースの可塑剤、又は更にブロックコポリマー又はグラフトコポリマーと、共通溶剤とを室温又は必要に応じて40～100に加温或いは-10～15程度に冷却して同時に攪拌混合して溶解して調製する方法、アクリロニトリル系ポリマー、酢酸セルロース、可塑剤又は更にブロックコポリマー又はグラフトコポリマーをそれぞれ共通溶剤に溶解させた後、混合して調製する方法等が用いられる。紡糸原液中のポリマー濃度は、特に制限はないが、アクリロニトリル系ポリマーと酢酸セルロースの混合物の固形分濃度で20～24質量%の溶液とすることが好ましい。

【手続補正12】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0030

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0030】

(フィブリル化の評価手法)

ディスクリファイナーによる叩解処理後の濾水度評価：

得られたトウ状繊維を長さ3mmのフロック状にした後、そのカットフロックを固形分6質量%となるように水中に分散させ、この液をディスクリファイナー(熊谷理機工業(株)製KRK高濃度ディスクリファイナーNo2500-I型)を用い、ディスクリアランス0.05mm、ディスク回転数5000rpmにて処理した。これを数回繰り返し、処理毎に処理液をJIS P-8121のカナダ標準ろ水度試験方法に準じてその濾水度を測定し、この濾水度の処理前の数値をR0、5回繰り返し処理後の数値をR1とし、その差R(R0-R1)を求めた。このRの数値が低いほど繊維が割れ難くフィブリル化抑制効果が大いことを表す。

【手続補正13】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0035

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【 0 0 3 5 】

( 実施例 1 ~ 7、比較例 1 ~ 4 )

表 1 に示す構成のアクリロニトリル ( A N ) 系ポリマーと酢酸セルロースの混合物を主体とする組成物を混合物固形分濃度 2 2 質量% になるようにジメチルアセトアミドに溶解して紡糸原液を調製した。この紡糸原液を孔径 6 0 μ m、孔数 1 0 0 0 のノズルを用い、浴温 4 0 、ジメチルアセトアミド 4 0 質量% 水溶液の凝固浴中に吐出し、その凝固糸を湿熱下で 3 倍に延伸した後、洗浄、乾燥緻密化を行い、更に 1 5 0 の温度乾熱下で 1 . 8 倍に延伸し、1 3 5 の加圧蒸気内で緩和処理を行い、単繊維織度 4 d t e x のトウ状繊維を得た。なお、A N 系ポリマーとして A N 9 3 質量% / 酢酸ビニル 7 質量% のコポリマー、酢酸セルロースとしてダイセル ( 株 ) 製 M I フレーク ( 酢化度 5 5 . 2 % ) を用いた。またブロックコポリマーは以下の方法で調製したものをを用いた。

## 【 手続補正 1 4 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 4 2

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

## 【 0 0 4 2 】

( 比較例 5 ~ 6 )

表 4 に示す構成の組成物を混合物固形分濃度 2 2 質量% になるようにジメチルアセトアミドへ溶解して調製した紡糸原液を用いる以外は、実施例 1 ~ 7 と同様にして紡糸し、単繊維織度 4 d t e x のトウ状繊維を得た。得られたトウ状繊維及び実施例 1 ~ 7 で得られたトウ状繊維を、それぞれ 5 1 m m にカットし開綿した後、それらの原綿の酢酸消臭能並びに吸湿性能の評価を行い、その評価結果を表 5 に示した。得られた繊維は、実施例 1 ~ 7 での繊維に比較し、酢酸に対する消臭性能、吸湿性能に劣るものであった。

## 【 手続補正 1 5 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 4 5

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

## 【 0 0 4 5 】

( 実施例 8 ~ 9、比較例 7 ~ 8 )

A N 9 3 質量% / 酢酸ビニル 7 質量% の A N 系ポリマー 6 7 質量% と酢酸セルロース ( ダイセル ( 株 ) 製 M I フレーク ) 3 3 質量% の混合物、酢酸セルロースに対しリン酸トリフェニル 3 3 . 3 質量% ( A N 系ポリマー / 酢酸セルロース混合物に対し 1 1 質量% ) からなる組成物を混合物固形分濃度 2 2 質量% になるようにジメチルアセトアミドに溶解し紡糸原液を調製した。この紡糸原液を孔径 6 0 μ m、孔数 1 0 0 0 のノズルを用い、浴温 4 0 、ジメチルアセトアミド 4 0 質量% 水溶液の凝固浴中に吐出し、その凝固糸を表 6 に示す延伸条件にて紡糸し、更に 1 3 5 の加圧蒸気内で緩和処理を行い、単繊維織度 4 d t e x のトウ状繊維を得た。

## 【 手続補正 1 6 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 4 7

【 補正方法 】 変更

【 補正の内容 】

## 【 0 0 4 7 】

( 実施例 1 0 ~ 1 1、比較例 9 ~ 1 0 )

A N 9 3 質量% / 酢酸ビニル 7 質量% の A N 系ポリマー 6 7 質量% と酢酸セルロース ( ダイセル ( 株 ) 製 M I フレーク ) 3 3 質量% の混合物、酢酸セルロースに対しリン酸トリフェニル 1 6 . 7 質量% ( A N 系ポリマー / 酢酸セルロース混合物に対し 5 . 5 質量% )、A N 系ポリマー / 酢酸セルロース混合物に対しブロックコポリマー 5 . 6 質量%

からなる組成物を混合物固形分濃度 22 質量% になるようにジメチルアセトアミドに溶解し紡糸原液を調製した。この紡糸原液を孔径  $60\ \mu\text{m}$ 、孔数 1000 のノズルを用い、浴温  $40^\circ\text{C}$ 、ジメチルアセトアミド 40 質量% 水溶液の凝固浴中に吐出し、その凝固糸を表 6 に示す延伸条件にて紡糸し、更に 135 の加圧蒸気内で緩和処理を行い、単繊維繊維度 4 dtex のトウ状繊維を得た。なお、ブロックコポリマーは実施例 1 で調製したと同じものを用いた。