

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-299027

(P2005-299027A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005. 10. 27)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
<b>D06M 11/63</b>	D06M 11/63	4 L O 3 1
<b>D01F 6/54</b>	D01F 6/54	A 4 L O 3 5
<b>D02G 3/04</b>	D02G 3/04	4 L O 3 6
<b>D06M 11/00</b>	D06M 11/00	1 1 O
<b>D06M 11/38</b>	D06M 11/38	
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願2004-118236 (P2004-118236)

(22) 出願日 平成16年4月13日 (2004. 4. 13)

(71) 出願人 000003090

東邦テナックス株式会社

東京都文京区本郷二丁目38番16号

(74) 代理人 100083688

弁理士 高畑 靖世

(72) 発明者 上田 善治

大阪府大阪市中央区瓦町2-2-7 東邦

テキスタイル株式会社内

Fターム(参考) 4L031 AA17 AB01 BA11 BA15 CA01  
DA08

4L035 BB03 JJ28 MB06

4L036 MA04 MA10 MA24 MA35 MA39

PA31 PA33 UA06 UA12

(54) 【発明の名称】 着色吸放湿発熱繊維及び同混紡糸の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 任意の色相に着色した吸放湿発熱繊維、及び、均一に着色した混紡糸の製造方法を提供する。

【解決手段】 アクリル繊維原料モノマーと顔料粒子とからなるブレンドモノマーを重合して得た紡糸液を紡糸して顔料着色アクリル繊維を得、次いで前記顔料着色アクリル繊維に架橋構造を導入した後、前記架橋構造を導入したアクリル繊維を加水分解することにより、任意の色相に着色した吸放湿発熱繊維を製造する。この着色吸放湿発熱繊維と、他の繊維とを混紡して混紡糸を得、次いで前記混紡糸を染色すること、又は、前記着色吸放湿発熱繊維と、予め染色した繊維とを混紡することにより、均一に着色した混紡糸を製造する。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

アクリル繊維原料モノマーと顔料粒子とからなるブレンドモノマーを重合して得た紡糸液を紡糸して顔料着色アクリル繊維を得、次いで前記顔料着色アクリル繊維に架橋構造を導入した後、前記架橋構造を導入したアクリル繊維を加水分解することを特徴とする着色吸放湿発熱繊維の製造方法。

## 【請求項 2】

請求項 1 に記載の製造方法で製造した着色吸放湿発熱繊維と、他の繊維とを混紡して混紡系を得、次いで前記混紡系を染色することを特徴とする着色混紡系の製造方法。

## 【請求項 3】

請求項 1 に記載の製造方法で製造した着色吸放湿発熱繊維と、予め染色した繊維とを混紡することを特徴とする着色混紡系の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、任意の色相に着色した吸放湿発熱繊維、及び、均一に着色した混紡系の製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

従来、吸放湿発熱繊維を用いた衣料品は、人体の皮膚より発生する水蒸気を吸収するときに発熱する特性を活かして用途展開されている。

## 【0003】

しかし、現在の段階では十分に吸放湿発熱繊維の「染色」が出来ないために、吸放湿発熱繊維と他繊維との混紡原糸を製造するに際し、他繊維側のみを染色している。しかし、得られる混紡原糸は染色された部分と染色されていない部分が混ざった斑なものである。また、濃色に染色することが困難である。

## 【0004】

また、染色されていないアクリレート系吸放湿発熱繊維(例えば「サンバーナー」など)と他の任意の繊維を混紡・交織・交編した後、混紡された任意の繊維を公知技術で染色する方法がある。この方法によれば、他繊維での色の補充効果による染色効果が得られる。

## 【0005】

しかし、既存の混紡系の染色による色の補充効果による着色も、濃色になると、染色されないアクリレート系吸放湿発熱繊維が斑に混在し、均一な染色効果を阻害し、実用上の課題となっている。即ち、吸放湿発熱繊維は、既存(公知)の染料・染色方法で行っても染色出来ない。

## 【0006】

ここで、既存(公知)の染料・染色方法とは、直接染料及びその染色方法、酸性染料及びその染色方法、酸性含金染料及びその染色方法、反応染料及びその染色方法、カチオン染料及びその染色方法、分散染料及びその染色方法、スレン染料及びその染色方法、バット染料及びその染色方法、並びに、ナフトール染料及びその染色方法等を指す。

## 【0007】

これら染料・染色方法以外の着色方法として顔料を用いる方法も試みられている。しかし、一般には、顔料を所定の樹脂で接着する方法が用いられる。その為、濃色が得られない。着色後の繊維は樹脂が付着しているため硬くなる。更に、接着顔料及び樹脂が繊維表面に被膜を形成して覆うため、吸湿作用が損なわれ、期待される吸湿・発熱特性が得られない。以上の問題等があるため、顔料を所定の樹脂で接着する方法は実用に供されていない。

## 【0008】

顔料を所定の樹脂で接着する方法以外に、アクリロニトリル系重合体にカーボンブラックを含有させて得たアクリル系繊維に架橋構造を導入後、加水分解して黒色に着色した吸

10

20

30

40

50

放湿性繊維を得る方法がある(例えば、特許文献1参照)。

【0009】

しかし、この方法で用いる顔料はカーボンブラックに限られるので、着色できる色合いは黒色に限られる問題がある。また、アクリロニトリル系重合体にカーボンブラックを均一に混合することは困難で得られる着色繊維の着色は不均一になることが懸念される。

【特許文献1】特開2003-89971号公報 (特許請求の範囲)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0010】

本発明者は、上記問題を解決するために種々検討しているうちに、吸放湿発熱繊維の原料製造工程におけるモノマーに顔料粒子を混合して練り込んでブレンドモノマーを得、前記ブレンドモノマーを重合後、紡糸して得たアクリル繊維に架橋構造を導入後、加水分解することにより、任意の色相に着色された吸放湿発熱繊維が出来ることを知得した。

【0011】

また、着色された吸放湿発熱繊維と他繊維との混紡糸を製造し、他繊維を着色顔料と同一色の染料で染色することにより、従来技術では出来なかった、均一に着色された濃色の吸放湿発熱繊維の糸及び生地が製造可能になる。その結果、衣料品の色合いが多くなり、吸放湿発熱繊維の用途が拡大されることを本発明者は知得し、本発明を完成するに到った。

【0012】

従って、本発明の目的とするところは、上記問題を解決した、任意の色相に着色した吸放湿発熱繊維、並びに、均一に着色した混紡糸の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0013】

上記目的を達成する本発明は、以下に記載するものである。

【0014】

〔1〕 アクリル繊維原料モノマーと顔料粒子とからなるブレンドモノマーを重合して得た紡糸液を紡糸して顔料着色アクリル繊維を得、次いで前記顔料着色アクリル繊維に架橋構造を導入した後、前記架橋構造を導入したアクリル繊維を加水分解することを特徴とする着色吸放湿発熱繊維の製造方法。

【0015】

〔2〕 〔1〕に記載の製造方法で製造した着色吸放湿発熱繊維と、他の繊維とを混紡して混紡糸を得、次いで前記混紡糸を染色することを特徴とする着色混紡糸の製造方法。

【0016】

〔3〕 〔1〕に記載の製造方法で製造した着色吸放湿発熱繊維と、予め染色した繊維とを混紡することを特徴とする着色混紡糸の製造方法。

【発明の効果】

【0017】

本発明の製造方法によれば、吸放湿発熱繊維の原料製造工程におけるモノマーに顔料粒子を混合しているので、顔料とモノマーとの混合が容易で色相の均一な吸放湿発熱繊維を得ることができる。

【0018】

また、この任意の色相に着色された吸放湿発熱繊維は、易染色性繊維と混紡後、得られた混紡糸を染色することにより、又は、予め染色した易染色性繊維とを混紡することにより、従来技術では出来なかった、均一に着色された濃色の吸放湿発熱繊維の混紡糸及び生地を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0020】

10

20

30

40

50

本発明の吸放湿発熱繊維の製造方法は、アクリル繊維原料モノマーと、着色剤として顔料粒子とを混合してブレンドモノマーを得、前記ブレンドモノマーを重合後、紡糸して得たアクリル繊維に架橋構造を導入後、加水分解することを特徴とする。

【0021】

アクリル繊維原料モノマーとしては、アクリロニトリル、及び、上記架橋及び加水分解の反応を促進させるため、酸性基を有するコモノマー単位を20質量%以下含有させることが好ましく、1~15質量%含有させることが特に好ましい。前記酸性基含有コモノマー単位の含有量が15質量%を超えると、酸性基含有コモノマー単位の特性として、湿式紡糸時の凝固性の低下、及びこれに伴う各系同士が互いに接着して束になっている。いわゆる接着系を生ずる。更に、共重合体の耐熱性が極端に低下するので好ましくない。

10

【0022】

この酸性基を有するコモノマーとしては、アクリロニトリルと共重合できる酸性基を有する通常使用されているビニルモノマーが挙げられる。具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸等のカルボキシル基を有するモノマー又はその塩類、アリルスルホン酸、メタクリルスルホン酸等のスルホン酸基を有するモノマー又はその塩類が挙げられる。

【0023】

本発明の吸放湿発熱繊維の製造方法においては、上記アクリル繊維原料モノマーに顔料粒子を混合する。混合する顔料粒子は、特に制限がなく、有機顔料(フタロシアニン系、アゾ系、縮合多環系など)、無機系(天然無機、酸化物、水酸化物、硫化物、珪酸塩、磷酸塩、炭酸塩、金属紛、炭素紛)などを例示できる。

20

【0024】

これらの顔料粒子を適宜使い分けることにより、任意の色相に着色された吸放湿発熱繊維を得ることができる。具体的には、顔料粒子としてコバルトブルー又はセルリアンブルーを用いる場合は、紺色に着色された吸放湿発熱繊維を得ることができる。

【0025】

上記顔料粒子の粒径は、平均粒径で0.5 $\mu$ m以下が好ましく、0.1~0.5 $\mu$ mが特に好ましい。顔料粒子の添加量は、ブレンド成分全量に対して0.5~5.0質量%が好ましく、1.0~5.0質量%が特に好ましい。

【0026】

上記顔料粒子とモノマーとが混合されたブレンドモノマーは、必要によりジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホオキシド、アセトン、硝酸、塩化亜鉛水溶液、ロダンソーダ水溶液などの溶媒に添加される。ブレンド成分の添加量は、溶媒100質量部に対して10~50質量部が好ましく、10~30質量部が特に好ましい。

30

【0027】

更に、ブレンドモノマー溶液には、過硫酸ナトリウム、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過酸化ベンゾイル、アゾビスイソブチロニトリル等の単独重合開始剤、又は、過酸化水素、酸化鉄塩、過硫酸塩、還元性スルホキシ化合物、過硫酸カリ、第一鉄塩、過硫酸カリ、硝酸銀、過硫酸カリ、トリエタノールアミン、塩素酸ソーダ、亜硫酸ソーダ、過マンガン酸カリ、萘酸等のレドックス系重合開始剤が添加され、重合反応処理される。重合反応方法としては、水溶液レドックス重合、溶液レドックス重合、溶液重合、水溶液重合、塊状重合などを適宜用いることができる。重合反応温度は、20~70 $^{\circ}$ Cが好ましい。重合反応時間は、1~5時間が好ましい。

40

【0028】

この重合反応により、ポリマー濃度5~30質量%、平均分子量5~50万のポリマー溶液が得られる。

【0029】

得られたポリマー溶液は綿布濾布等で濾過され、ポリマー溶液中の夾雑物を除去される。

50

## 【0030】

紡糸ノズルを用い、DMF等の有機溶媒と水との溶液などからなる5～30の紡糸浴中に前記ポリマー溶液を紡出することによりゲル状繊維が得られる。

## 【0031】

得られるゲル状繊維は、5～30の冷延伸浴、続いて、80～95熱延伸浴を3～15倍のストレッチで通過し、脱溶媒(湿熱延伸)処理が施される。

## 【0032】

湿熱延伸処理された繊維は、内部温度90～150に設定されたサクシンドラムドライヤー等で繊維水分を除去(乾熱乾燥)すると共に繊維内部構造を緻密化して繊維度0.5～1.5 d t e xの任意の色相に着色した原着アクリル繊維が得られる。

10

## 【0033】

得られた原着アクリル繊維は、アクリル系繊維中の主としてニトリル基を、ヒドラジン化合物を用いて架橋処理すると同時に、又は架橋処理後、水酸化ナトリウム若しくは炭酸ナトリウム等の無機塩基を用いて加水分解される。

## 【0034】

ヒドラジン化合物を用いて架橋処理をした後、無機塩基を用いて加水分解する場合について説明すると、以下のようになる。

## 【0035】

架橋処理は、上記酸性基を有するコモノマー単位を15質量%以下含むアクリル繊維にヒドラジン化合物を反応させることにより、アクリル系繊維の窒素含有量の増加を1.0～8.0質量%となるようにして架橋構造を導入させるものである。

20

## 【0036】

反応条件は、特に制限はないが、例えば酸性基含有コモノマー単位を15質量%以下含むアクリル繊維を、ヒドラジン濃度5～20質量%の水溶液を用いて、温度90～120℃で、1～5時間の架橋処理を行うことが好ましい。

## 【0037】

ヒドラジン化合物としては、塩酸ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、水加ヒドラジン、炭酸ヒドラジン等が使用でき、特に制限はない。

## 【0038】

ここでヒドラジン濃度とは、前記ヒドラジン化合物中のヒドラジン成分の濃度をいう。

30

## 【0039】

次いで、上記架橋構造を導入したアクリル系繊維中の主としてニトリル基を、無機塩基を用いて加水分解する。

## 【0040】

加水分解反応は、アクリル系繊維中のカルボキシル基量を2～5 meq / gにコントロールする事が望ましい。

## 【0041】

無機塩基を用いる加水分解反応は、水溶液、又は、水と混和可能な溶媒との混合溶液で行うことが好ましい。無機塩基濃度は2.0～10.0質量%が好ましい。反応温度は90～120℃が好ましい。反応時間は1～3時間が好ましい。加水分解処理後、蟻酸1質量%水溶液中で中和及び水洗を行い、吸湿率20～40%、明度L値(着色度)10～50の吸放湿発熱繊維が得られる。

40

## 【0042】

上記製造方法で製造した本発明の吸放湿発熱繊維は、その強度を高めるために、高強度の他繊維と紡績して混紡系にすることが好ましい。混紡系における他繊維の部分と、濃色に着色された吸放湿発熱繊維との着色の違いによって、着色に不均一を生じないようにするために、本発明の吸放湿発熱繊維は、易染色性の他繊維と混紡後、得られた混紡系を染色するか、又は、予め染色した他繊維と混紡する。

## 【0043】

混紡する易染色性の他繊維としては、木綿、麻、羊毛、絹等の天然繊維、レーヨン等の

50

再生繊維、アセテート等の半合成繊維、ナイロン、テトロン等の合成繊維等が例示出来る。

【 0 0 4 4 】

混紡する場合は、混打綿工程で、原綿ブレンドミックス法を採用することが好ましい。これにより、混紡相手の素材の物性に助けられ、混紡系の製造が容易になる。混紡割合は、通常行われる範囲で任意のものである。

【 実施例 】

【 0 0 4 5 】

本発明を以下の実施例及び比較例により更に具体的に説明する。得られた吸放湿繊維、混紡系の吸湿率、着色度は、以下の方法により求めたものである。

【 0 0 4 6 】

吸湿率：吸放湿繊維、又は混紡系を 1 0 0 、3 時間乾燥させ、質量 ( W 1 ) を測定した。次に、該吸放湿繊維を 2 0 、相対湿度が 6 5 % の恒温槽に恒量になるまで入れておき、質量 ( W 2 ) を測定し、次式

$$\text{吸湿率 (質量 \%)} = [(W 2 - W 1) / W 1] \times 1 0 0$$

により吸湿率を求めた。

【 0 0 4 7 】

着色度：J I S Z 8 7 3 0 に基づき、クラボー (株) 製測色計 C C M C O L O R - 7 E にて測定し、明度 L 値で表した。

【 0 0 4 8 】

実施例 1

D M F 溶媒に、アクリロニトリル 8 8 質量部、アクリル酸メチルエステル 9 質量部及び着色剤として、平均粒径 0 . 5  $\mu$  m の炭素顔料 [東海カーボン (株) 製、商品名シースト F Y ] 3 質量部のブレンド成分を添加し、ブレンダーで均一に混合してブレンドモノマー D M F 溶液を得た。

【 0 0 4 9 】

ブレンド成分全量 1 0 0 質量部に対して重合酸化触媒過硫酸ナトリウム 0 . 5 質量部、重合還元触媒亜硫酸水素ナトリウム 0 . 8 質量部を開始剤として前記ブレンドモノマー D M F 溶液に添加し、3 時間レドックス重合を行った。

【 0 0 5 0 】

重合反応中は重合缶内の温度を 5 3 ~ 5 7 の範囲に維持した。重合反応後のポリマー D M F 溶液のポリマー濃度は 3 0 質量 %、粘度は 4 5 秒であった。

【 0 0 5 1 】

得られたポリマー D M F 溶液を綿布濾布 [差圧 3 . 1 k P a ( 3 k g f / m <sup>2</sup> )] で 2 回濾過し、ポリマー D M F 溶液中の夾雑物を除去した。

【 0 0 5 2 】

0 . 0 9 m m  $\times$  3 6 , 0 0 0 ホールを設けた金 / 白金 ( 6 0 / 4 0 ) 製の紡糸ノズルから、紡糸浴の D M F 水溶液中に前記ポリマー D M F 溶液をドラフト率 2 8 . 5 % で紡出してゲル状繊維を得た。紡糸浴中の D M F 濃度は 2 5 質量 % で、浴温は 1 9 であった。

【 0 0 5 3 】

得られたゲル状繊維を 2 5 の冷延伸浴、続いて、9 3 の熱延伸浴中を 1 . 3 倍のストレッチで通過させてゲル状繊維の脱溶媒 (湿熱延伸) を行った。

【 0 0 5 4 】

湿熱延伸処理された繊維を 1 4 ドラム、内部温度 1 1 0 ~ 1 5 5 に設定されたサクシヨンドラムドライヤーで繊維水分を除去 (乾熱乾燥) すると共に繊維内部構造を緻密化して繊維度 1 . 7 d t e x の原着アクリル繊維を得た。

【 0 0 5 5 】

得られた原着アクリル繊維をオートクレーブに入れ、水加ヒドラジンを 5 質量 % 溶解させた水加ヒドラジン水溶液中で 1 0 0  $\times$  3 時間ヒドラジン水溶液を循環させながら架橋処理して架橋されたアクリル繊維を得た。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 5 6 】

次に、同型のオートクレーブ内で、水酸化ナトリウムを3質量%溶解させた水酸化ナトリウム水溶液中で前記繊維架橋アクリル繊維を100 × 1時間加水分解処理した。処理後、蟻酸1質量%水溶液で中和及び水洗を行い、吸放湿発熱繊維を得た。得られた吸放湿発熱繊維の吸湿率は30%、着色度は明度L値30と何れも高いものであった。

## 【 0 0 5 7 】

この吸放湿繊維を用いて羊毛(WOOL # 64)との混紡のメートル番手2 / 30の紡績系(混紡系)を梳毛方式にて製造した。混紡比は、放吸湿繊維：羊毛 = 30 : 70 (質量基準)であった。

## 【 0 0 5 8 】

得られた混紡系1kgを、日阪株式会社製 / オーバーマイヤー高圧染機を用い、pH 5.5の酸性染料で染色して染色系を得た。このときの染色条件において、染色浴は1 / 分の速度で100 まで昇温しトップ温度で60分保ち、1 / 分の条件で徐冷した。

## 【 0 0 5 9 】

その後、軟水を用い、常温(25 )の条件で15分水洗した。この染色系を、日華化学製汚染除去剤ネオテックスCD - 500及び軟水を用いて2g / Lに調製した液(洗浄浴)を使用し60 で20分の条件で洗浄した。洗浄浴の昇温、徐冷については、染色時の条件と同じである。その後、軟水を用いて30 の条件で15分水洗した。

## 【 0 0 6 0 】

脱水・乾燥：水洗後の系を脱水機にて脱水率40質量%に脱水後、80 の真空乾燥機にて60分乾燥した。

## 【 0 0 6 1 】

この染色が施された混紡系の吸湿率は20%、着色度は明度L値30と何れも高く、且つ均一に着色されたものであった。

## 【 0 0 6 2 】

## 実施例 2

実施例1で用いた混紡前の羊毛(WOOL # 64)1kgを、日阪株式会社製 / オーバーマイヤー高圧染機を用い、pH 5.5の酸性染料で染色して染色系を得た。このときの染色条件において、染色浴は1 / 分の速度で96 まで昇温しトップ温度で60分保ち、1 / 分の条件で徐冷した。

## 【 0 0 6 3 】

その後、軟水を用い、常温(25 )の条件で15分水洗した。この染色系を、日華化学製汚染除去剤ネオテックスCD - 500及び軟水を用いて2g / Lに調製した液(洗浄浴)を使用し60 で20分の条件で洗浄した。洗浄浴の昇温、徐冷については、染色時の条件と同じである。その後、軟水を用い、30 の条件で15分水洗した。

## 【 0 0 6 4 】

脱水・乾燥：水洗後の系を脱水機にて脱水率40質量%に脱水後、80 の真空乾燥機にて60分乾燥した。

## 【 0 0 6 5 】

この染色が施された羊毛を用いて実施例1で得られた吸放湿繊維との混紡のメートル番手2 / 30の紡績系(混紡系)を梳毛方式にて製造した。混紡比は、放吸湿繊維：染色羊毛 = 30 : 70 (質量基準)であった。

## 【 0 0 6 6 】

この染色羊毛と吸放湿繊維との混紡系の吸湿率は20%、着色度は明度L値30と何れも高く、且つ均一に着色されたものであった。

## 【 0 0 6 7 】

## 比較例 1

実施例1のブレンドモノマーDMF溶液の調製においてDMF溶媒に顔料を添加しなかった以外は、実施例1と同様にして染色が施された混紡系を得た。

## 【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

50

しかし、この染色が施された混紡糸は、吸放湿発熱繊維の部分の着色が悪く、不均一に着色されたものであった。

【 0 0 6 9 】

比較例 2

比較例 1 で得られたポリマー D M F 溶液に、平均粒径 0 . 5  $\mu$  m の炭素顔料 [ 東海カーボン ( 株 ) 製、商品名 シースト F Y ] 3 質量部 ( ポリマーと炭素顔料との合計量 1 0 0 質量部に対する量 ) を添加した。しかし、顔料はポリマー D M F 溶液への分散が悪かった。このため、得られた吸放湿発熱繊維は、染色状態が不均一であった。



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

// D 0 6 M 101:28

F I

D 0 6 M 101:28

テーマコード(参考)