(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2004-332174
(P2004-332174A)
(43)公開日　平成16年11月25日(2004.11.25)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
D01F 6/54	D01F 6/54	C	4L035
D01F 1/07	D01F 1/07		

審査請求 有　請求項の数 6　ＯＬ　（全 8 頁）

(21)出願番号　特願2003-132612(P2003-132612)
(22)出願日　平成15年5月12日(2003.5.12)

(71)出願人　000000952
カネボウ株式会社
東京都墨田区墨田五丁目１７番４号
(71)出願人　596154239
カネボウ合繊株式会社
大阪府大阪市北区梅田一丁目２番２号
(72)発明者　岩渕　俊行
山口県防府市鐘紡町４番１号　カネボウ合繊株式会社内

Ｆターム(参考)　4L035 AA04 BB03 BB11 BB17 BB20 BB72 BB81 BB91 DD19 EE07 EE14 EE20 FF01 GG04 JJ05 JJ10 JJ14 JJ28 KK01 KK05 MB10 MB15 MB19

(54)【発明の名称】アクリル系合成繊維及びその製造方法

(57)【要約】
【課題】屋外テント用生地向けとして、充分な難燃性、耐光性かつ鮮やかな発色性を有するアクリル系合成繊維およびその製造方法を提供する。
【解決手段】顔料と微粒子酸化アンチモンが練り込まれ、その難燃性がＬＯＩ３１以上、最大発熱速度が３０ｋＷ／ｍ^2 以下である発色性良好な高難燃アクリル系合成繊維。
繊維が可溶な溶媒に顔料５～３０重量％、分散剤０．１～１０重量％を分散・溶解した後、アクリル系ポリマーを０．１～５重量％さらに溶解し、顔料分散原液を調製。この顔料分散原液と酸化アンチモン分散液を同じ紡糸原液に個別に添加し、湿式紡糸することを特徴とするアクリル系合成繊維の製造方法。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
顔料を０．１重量％以上、平均粒径５０ｎｍ以下の酸化アンチモンを０．５～５重量％を含み、繊維を構成するポリマーがアクリロニトリル３０～７０重量％、ハロゲン化ビニル３０～７０重量％共重合されていることを特徴とするアクリル系合成繊維。
【請求項２】
ＬＯＩが３１以上、最大発熱速度が３０ｋＷ／ｍ^2 以下であることを特徴とする請求項１のアクリル系合成繊維。
【請求項３】
ハロゲン化ビニルが塩化ビニリデンであることを特徴とする請求項１または２のアクリル系合成繊維。
【請求項４】
顔料の平均粒径が０．５μｍ以下であることを特徴とする請求項１～３いずれかに記載のアクリル系合成繊維。
【請求項５】
繊維が可溶な溶媒に顔料５～３０重量％、分散剤０．１～１０重量％を分散・溶解した後、アクリル系ポリマーを０．１～５重量％さらに溶解し、顔料分散原液を調製。この顔料分散原液と酸化アンチモン分散液を同じ紡糸原液に個別に添加し、湿式紡糸することを特徴とするアクリル系合成繊維の製造方法。
【請求項６】
分散剤がエチレンオキサイド／プロピレンオキサイド共重合物である請求項５記載のアクリル系合成繊維の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は屋外テント向けの難燃性・発色性・耐光性に優れたアクリル系合成繊維およびその製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
アクリル系合成繊維は太陽光に対する堅牢度が高い繊維としても知られている。そのため、欧米では屋外テント用途に広く使用されている。屋外テント用途に使用する場合には顧客の求めに応じた色にするが、染料による染色では多種多様な顧客の要求に応じることが容易であるものの、染料は一般に太陽光に対する堅牢度が弱く、常に太陽光にさらされる屋外テント用途には不向きである。繊維に練り込みもしくは後加工による塗布で耐光剤（紫外線吸収剤）を付与しても、繊維自身の耐光性は上がるものの、染料の耐光性不足を補うには不充分である。
【０００３】
また、通常はより耐光性が高いレギュラーアクリルを使用するが（特許文献１、特許文献２など）、近年の安全意識の高まり、難燃規制の強化（非特許文献１～３など）には後加工による難燃化では対応できない。
【０００４】
染料の耐光性不足は染料に替えて、顔料を使用することで解決できる。顔料は一般的に染料より耐光性が高い。
【０００５】
一般に顔料は繊維が可溶な溶媒に分散して顔料分散原液として、ポリマー溶液に練り込むが、その分散方法には特許文献３、特許文献４などの方法があるが、これらの方法は顔料分散液中のポリマー濃度が高く、粘度が高くなるため、ボールミルで１０時間以上もの処理を余儀なくされており、非常に効率が悪い。特許文献５にも分散剤を使用して溶媒に顔料を分散させる方法があるが、顔料濃度が１重量％程度と低く、繊維中の顔料含有量を多くしたい場合には対応できない（紡糸原液のポリマー濃度が著しく低下し、操業性が悪化

もしくは操業できない）。特許文献６の方法は顔料がフタロシアニン、溶媒が塩化亜鉛水溶液に限定されている。

【０００６】

一方、難燃性は顔料を練り込むベース繊維を難燃繊維とすることで解決できるが、通常の難燃繊維（アクリロニトリルと塩化ビニリデンもしくは塩化ビニルを主成分とするポリマーからなり、難燃助剤を含まないもの）では先に挙げた基準に合格することは難しい。

【０００７】

そこで難燃助剤として、一般的には酸化アンチモンを練り込むが、粒径が大きいものでは、光の遮蔽度が大きく、繊維が白化（ダル化）してしまう。そのため、顔料を併用した場合には発色の鮮やかさが低下してしまう。

【０００８】

【特許文献１】

特開平４－１８１１０号公報

【特許文献２】

特開昭６１－１６７０１４号公報

【特許文献３】

特開平３－１０４９１６号公報

【特許文献４】

特開平３－１０４９１７号公報

【特許文献５】

特開昭５０－１３１８７９号公報

【特許文献６】

特開２０００－１１９９１３号公報

【非特許文献１】

米国カリフォルニア州Ｍａｓｈａｌｌ’ｓ Ｔｅｓｔ Ｐｒｏｃｅｄｕｒｅ ＃８０１．Ｔｉｔｌｅ １９． Ｒｅｇｉｓｔｒａｔｉｏｎ ＃Ｆ３６８．０１．

【非特許文献２】

ＮＦＰＡ７０１

【非特許文献３】

欧州ＵＦＡＣ：Ｕｐｈｏｌｓｔｅｒｅｄ ｆｕｎｉｔｕｒｅ．５８６７

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は屋外テント用生地向けとして、充分な難燃性、耐光性かつ鮮やかな発色性を有するアクリル系合成繊維およびその製造方法を提供することにある。なお、以下では「繊維」とは特に断りがない限り、アクリル系合成繊維を指す。

【００１０】

【課題を解決するための手段】

上記目的は顔料を０．１重量％以上、平均粒径５０ｎｍ以下の酸化アンチモンを０．５～５重量％を含み、繊維を構成するポリマーがアクリロニトリル３０～７０重量％、ハロゲン化ビニル３０～７０重量％共重合されていることを特徴とするアクリル系合成繊維により達成される。なお、本発明では例えば「３０～７０重量％」とは３０重量％以上７０重量％以下を指す。重量％以外のその他（粒径など）でも同様である。

【００１１】

【発明の実施の形態】

以下に本発明についてさらに詳細に述べる。本発明の繊維を形成するポリマーはアクリロニトリル３０～７０重量％とハロゲン化ビニル３０～７０重量％を共重合するものである。好ましくはハロゲン化ビニル４０～６０重量％である。アクリロニトリル共重合量が増し、ハロゲン化ビニル共重合量が減ると難燃性および初期の強度が低下し、逆にアクリロニトリル共重合量が減り、ハロゲン化ビニル共重合量が増すと太陽光に対する堅牢度（耐光性、強度保持率）が悪化する。

【００１２】
ハロゲン化ビニルには塩化ビニリデン、塩化ビニル、臭化ビニルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。しかし、コスト、扱いやすさから塩化ビニリデン、塩化ビニルのいずれかが使用される。
【００１３】
アクリロニトリル、ハロゲン化ビニル以外にもこれらと共重合可能なビニルモノマーを請求項の範囲を満たす範囲でかつ繊維形成能・耐光性・操業性を悪化させない範囲であれば、共重合しても良い。たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、あるいはこれらのエステル類、加えてアリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸およびその塩、さらに酢酸ビニルなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。
【００１４】
これらのモノマーよりアクリル系ポリマーを重合し、未反応モノマーを除き、適当な溶媒に操業性が確保できる濃度（通常は２０～３０％程度）に溶解したものを紡糸原液とする。溶媒にはジメチルホルムアミド（ＤＭＦ）、ロダン塩水溶液、ジメチルスルホキシド、アセトンなどが挙げられるが、これらに限られるものではない。本発明ではアクリロニトリルを含むポリマーをアクリル系ポリマーと称する。
【００１５】
この紡糸原液中のポリマーに対して求められる色調にもよるが、顔料を０．１重量％以上練り込む。好ましくは０．５～１０重量％である。難燃アクリル系合成繊維の太陽光照射時の強伸度保持率はレギュラーアクリルと大きく変わりないが、繊維自身の変色が大きい。顔料量が０．５重量％未満であるとそれを打ち消す（ごまかす）効果が低い。１０重量％を超えると繊維の強度が低下傾向になり、加えてろ過圧上昇が大きくなる。使用する顔料にはフタロシアニン、キナクリドン、カーボンブラック、ナフトール、アゾ系、金属酸化物などが挙げられるがこれらに限定されない。
【００１６】
顔料は紡糸原液に直接加えるのではなく、繊維が可溶な溶媒に分散し、顔料分散原液として加える。顔料分散原液は繊維が可溶な溶媒に分散剤を溶解した後、顔料を分散、さらにアクリル系ポリマーを加えて、調製する。それぞれの混合割合は顔料５～３０重量％、分散剤０．１～１０重量％、アクリル系ポリマー０．１～５重量％である。
【００１７】
顔料分散原液中の顔料量は高いほど調製頻度が少なくなり効率的であるが、高くなると分散性が低下し、分散原液の粘度が増し、扱い・練り込みが困難になり、加えて、顔料の凝集が強くなり、平均粒径が大きくなる。
【００１８】
顔料の平均粒径が０．５μｍを超えるようになると最大粒径も数μｍを超えるようになり、１０μｍ程度である繊維に対して、大きく、繊維強度も低下する。また、紡糸時のろ過性が悪化し、操業性が悪くなる。なお、顔料分散原液に用いる溶媒およびポリマーは紡糸原液と同じものを使うことが好ましい。
【００１９】
さらに高難燃化のため、酸化アンチモンを０．５～５重量％練り込む。一般的に用いられる酸化アンチモンには三酸化アンチモン（Sb_2O_3）、五酸化アンチモン（Sb_2O_5）がある。高難燃化のためにはどちらを使用しても構わないが、五酸化アンチモンの方が粒子径の小さいものが作りやすい。粒子径が大きいと光を吸収・拡散しやすくなり、繊維が白化（ダル化）する。そのため、平均粒径は５０ｎｍ以下である必要がある。５０ｎｍ以下とすることで白濁しにくく、色鮮やかな繊維が得られる。また、添加量は０．５～５重量％である必要がある。０．５重量％未満では充分な難燃効果が得られない。５重量％を超えると、粒子径が小さいものでも白濁しやすい。好ましくは１～４重量％、さらに好ましくは１．５～３重量％である。１．５重量％以上であれば、難燃性も充分となり、３重量％以下であれば白濁化も未添加の場合とほとんど変わらない程度になる。

【００２０】
また、製品のＬＯＩ値は３１以上、最大発熱速度が３０ｋＷ／ｍ^{2}以下であることが好ましい。ＬＯＩ値は繊維の着火性の高低、発熱速度は着火してからの燃え広がりやすさを表す数値である。発熱速度のうち、最大の値を最大発熱速度という。ＬＯＩ値が３１以上では難燃性が優れる。発熱速度は材料の火災危険度を表す数値で、数値が大きいほど勢いよく燃えることを表す。最大発熱速度が３０ｋＷ／ｍ^{2}以下だと、延焼抑制効果に優れるので好ましい。測定はＩＳＯ５６６０パート１に準拠した装置で行う。
【００２１】
顔料および酸化アンチモン以外の各種添加剤を耐光性、繊維形成能、可紡性、操業性を悪化させないものであれば、同時に練り込むことができる。例えば、ゼオライト、抗菌剤、消臭剤、鉱石粉末などの粉体、また、繊維を形成するアクリル系ポリマー以外の各種ポリマーなどがあるが、これらに限定されるものではない。
【００２２】
顔料分散原液、酸化アンチモン分散液などを練り込んだ紡糸原液を溶媒を含む水中、いわゆる凝固浴に口金より紡出する。紡出されゲル状態にある繊維束（トウ）を順次溶媒濃度が低下する数段の延伸浴にて３～７倍に延伸し、水洗・オイル付与を行い、乾燥緻密化する。
【００２３】
乾燥緻密化後、必要に応じて、延伸・収縮・オイル付与・クリンプ付与・セット・カットを行い、梱包し、製品を得る。
【００２４】
【実施例】
以下に本発明を実施例により具体的に説明する。
（顔料の平均粒径測定方法）遠心沈降法
（酸化アンチモンの粒径測定方法）
注意：この測定方法は、その径が２０～４０ｎｍの範囲にあるものについて適用される。
▲１▼酸化アンチモン分散液を蒸留水にて希釈する。
▲２▼上記希釈液を光路長９０ｍｍのガラスセルに入れ、５００ｎｍの吸光度を測定する。ただし、吸光度が１を超えた場合には▲１▼での希釈倍率を変更する。
▲３▼以下の（式１）に測定値を入れ、計算する。
【００２５】
【数１】

$$\text{粒子径（ｎｍ）}=\left(\frac{\text{吸光度}\times 0.006024}{\text{希釈液中のアンチモン濃度(g/ml)}}\right)^{1/3}\times 30$$

(式1)

【００２６】
（ＬＯＩ）良く開繊した綿０．３５ｇを長さ１０ｃｍの捻ったこより状にしてＪＩＳ　Ｋ７２０１に準拠した装置・方法にて測定する。
【００２７】
（耐光性）紡績・丸編みしたものの強エネルギー型キセノンフェードメーター１００Ｈ処理前後での変色度△Ｅを測定（１５０Ｗ／ｍ^2、ブラックパネル６３℃、湿度５０％）。同規格・同色のレギュラー顔料原着繊維と比較して、△Ｅが２．５倍以内に収まっていれば、○（合格）、超えるものを×（不合格）とする。
【００２８】

（強度保持率）処理後に丸編みをほどき、紡績糸の強度を測定。処理前と比較した。７０％以上を合格とする。

【００２９】

（色の鮮やかさ）同規格のブライト繊維（酸化チタン含有量０重量％）に顔料を練り込んだ場合と同程度を○、同じくセミダル繊維（同０．４重量％）を×、その中間を△とし、判定者３名で目視により判定した。

【００３０】

（最大発熱速度）

目付１７０ｇ／ｍ^{2}の不織布を作製。東洋精機製作所製コーンカロリーメーターＩＩＩで測定。

【００３１】

（表１、実施例１～４、比較例１、２）

ＤＭＦを溶媒とした溶液重合により、アクリロニトリル（ＡＮ）／塩化ビニリデン（ＶＣｌ$_2$）／２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸ソーダ（ＳＡＭ）＝５６／４３．３／０．７（重量％）であるアクリル系ポリマーを得た。このポリマーをＤＭＦに濃度２９重量％になるように溶解し、紡糸原液を得た。

【００３２】

ＤＭＦにエチレンオキサイド／プロピレンオキサイド共重合ポリマー（ＥＯ／ＰＯ）を分散剤として、フタロシアニンブルーを分散した。分散後、さらに上記アクリル系ポリマーを加え、フタロシアニンブルー１０重量％、ＥＯ／ＰＯ０．５重量％、アクリル系ポリマー２重量％、ＤＭＦ８７．５重量％である顔料分散原液を調製した。平均粒径は０．２μｍであった。

【００３３】

３０ｎｍの五酸化アンチモン（Ｓｂ$_2$Ｏ$_5$）ＤＭＦ２５重量％分散液を調製した。

【００３４】

このように調製した顔料分散原液、五酸化アンチモン分散液を紡糸原液に表１にある含有量になるように練り込み、０．０４ｍｍ×孔数４０００個の口金よりＤＭＦ５８％水溶液に紡出した。この凝固し、ゲル状態にあるトウを順次ＤＭＦ濃度が低下する３段の浴にて６倍に延伸した。その後、水洗・油剤付与・乾燥緻密化・クリンプ付与・セット・カットを行い２．２ｄｔｅｘ×５１ｍｍの繊維を得た。なお、以下、表中の「％」は重量％、「発熱速度」は最大発熱速度を指す。

【００３５】

五酸化アンチモン量が０．５～５重量％の範囲である実施例１～４はＬＯＩ値も高く、最大発熱速度も低い。これは着火しにくく、着火した場合でも燃え広がりにくいことを示している。また、色の鮮やかさも五酸化アンチモン量が請求項の上限である実施例４は若干その他よりは劣っているが、ほぼ問題ない。一方、五酸化アンチモン量が少ない比較例１はＬＯＩ値が未添加の通常難燃アクリル系合成繊維と変わらない。五酸化アンチモン量が多い比較例２はＬＯＩ値、発熱速度は良好であるが、色の鮮やかさが不充分である。また、ろ過性、紡糸操業性、繊維強度、耐光性はいずれも良好であった。

【００３６】

【表１】

	顔料量 (%)	Sb_2O_5量 (%)	LOI	鮮やかさ	発熱速度 (kW/m^2)
実施例1	2.0	1.0	31	○	29
実施例2	2.0	2.0	32	○	25
実施例3	2.0	3.0	33	○	20
実施例4	2.0	5.0	34	△	19
比較例1	2.0	0.1	29	○	55
比較例2	2.0	7.0	34	×	18

【００３７】
（表２、実施例２、比較例３）
実施例２と同じ製法、同じ顔料・五酸化アンチモン量で、五酸化アンチモンの粒径のみを６０ｎｍ（先に挙げた方法は２０～４０ｎｍの場合のみに適用できるため、参考値）としたものを比較例３とした。
【００３８】
実施例２、比較例３ともにＬＯＩ値、発熱速度はほぼ同じだったが、五酸化アンチモンの粒径が過大な比較例３は色の鮮やかさが不足していた。
【００３９】
【表２】

	顔料量 (%)	Sb_2O_5量 (%)	Sb_2O_5粒径 (nm)	鮮やかさ
実施例2	2.0	2.0	30	○
比較例3	2.0	2.0	60	×

比較例3の粒径は参考値

【００４０】
（表３、実施例２、５、比較例４、５）
表３の割合にポリマー中のＡＮ、VCl_2共重合割合を変え（ＳＡＭ共重合量はいずれも０．７重量％）、実施例１～４，比較例１～３と同様の製法で繊維化した。いずれも顔料量は２．０重量％、五酸化アンチモン（３０ｎｍ）量は２．０重量％。
【００４１】
塩化ビニリデン共重合量が３０～７０重量％の範囲である実施例２および５は強度保持率・ＬＯＩ値も充分であるが、少ない比較例４はＬＯＩ値が不足している。一方、過剰な比較例５はＬＯＩ値は高いが、初期強度が低く、強度保持率・耐光性とも不足している。
【００４２】
【表３】

	VCl_2 (%)	AN (%)	耐光性	強度保持率(%)	LOI
実施例5	40	59.3	○	75	31
実施例2	56	43.3	○	80	32
比較例4	20	79.3	○	90	25
比較例5	73	26.3	×	60	35

【００４３】
【発明の効果】
本発明のアクリル系合成繊維およびその製造方法を用いることにより、屋外テントなどのように高度な耐光性、鮮やかな色彩および高い難燃性が要求される分野に最適なアクリル系合成繊維を提供できる。
【手続補正書】
【提出日】平成16年1月7日(2004.1.7)
【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】
顔料を０．１重量％以上、平均粒径５０ｎｍ以下の酸化アンチモンを０．５～５重量％含み、繊維を構成するポリマーがアクリロニトリル３０～７０重量％、ハロゲン化ビニル３

０～７０重量％共重合されていることを特徴とするアクリル系合成繊維。
【請求項２】
ＬＯＩが３１以上、最大発熱速度が３０ｋＷ／ｍ^2 以下であることを特徴とする請求項１記載のアクリル系合成繊維。
【請求項３】
ハロゲン化ビニルが塩化ビニリデンであることを特徴とする請求項１または２記載のアクリル系合成繊維。
【請求項４】
顔料の平均粒径が０．５μｍ以下であることを特徴とする請求項１～３いずれかに記載のアクリル系合成繊維。
【請求項５】
繊維が可溶な溶媒に顔料５～３０重量％、分散剤０．１～１０重量％を分散・溶解した後、アクリル系ポリマーを０．１～５重量％さらに溶解し、顔料分散原液を調整後、この顔料分散原液と酸化アンチモン分散液を同じ紡糸原液に個別に添加し、湿式紡糸することを特徴とするアクリル系合成繊維の製造方法。
【請求項６】
分散剤がエチレンオキサイド／プロピレンオキサイド共重合物である請求項５記載のアクリル系合成繊維の製造方法。
【手続補正２】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１３
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１３】
アクリロニトリル、ハロゲン化ビニル以外にもこれらと共重合可能なビニルモノマーを請求項の範囲を満たす範囲でかつ繊維形成能・耐光性・操業性を悪化させない範囲であれば、共重合しても良い。たとえば、アクリル酸、メタクリル酸、あるいはこれらのエステル類、加えてアリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸の酸性単量体及びこれらの塩、さらに酢酸ビニルなどが挙げられるがこれらに限定されるものではない。