

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4355945号  
(P4355945)

(45) 発行日 平成21年11月4日(2009.11.4)

(24) 登録日 平成21年8月14日(2009.8.14)

(51) Int. Cl. F I  
**DO1F 1/10 (2006.01)** DO1F 1/10  
**DO6M 11/48 (2006.01)** DO6M 11/48

請求項の数 12 (全 17 頁)

|           |                               |           |  |
|-----------|-------------------------------|-----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2004-323554 (P2004-323554)  | (73) 特許権者 | 000183303<br>住友金属鉱山株式会社<br>東京都港区新橋5丁目11番3号 |
| (22) 出願日  | 平成16年11月8日(2004.11.8)         | (74) 代理人  | 100091362<br>弁理士 阿仁屋 節雄                    |
| (65) 公開番号 | 特開2006-132042 (P2006-132042A) | (74) 代理人  | 100090136<br>弁理士 油井 透                      |
| (43) 公開日  | 平成18年5月25日(2006.5.25)         | (74) 代理人  | 100105256<br>弁理士 清野 仁                      |
| 審査請求日     | 平成19年1月17日(2007.1.17)         | (72) 発明者  | 矢吹 佳世<br>千葉県市川市中国分3-18-5 住友金属鉱山株式会社 市川研究所内 |
|           |                               | 審査官       | 菊地 則義                                      |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 近赤外線吸収繊維およびこれを用いた繊維製品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子を、表面および/または内部に含有する繊維であって、

前記タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子の含有量が、当該繊維の固形分に対して0.001重量%~80重量%であり、

前記タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子の粒子直径が、1nm以上800nm以下であり、

前記タングステン酸化物微粒子は、一般式  $W O_x$  (但し、Wはタングステン、Oは酸素、 $2.45 \leq x \leq 2.999$ ) で示されるタングステン酸化物微粒子であり、

前記複合タングステン酸化物微粒子は、一般式  $M_y W O_z$  (但し、M元素は、H、He、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、Iのうちから選択される1種類以上の元素、Wはタングステン、Oは酸素、 $0.001 \leq y \leq 1.0$ 、 $2.2 \leq z \leq 3.0$ ) で示され、且つ六方晶の結晶構造を持つ複合タングステン酸化物微粒子であることを特徴とする近赤外線吸収繊維。

【請求項2】

前記M元素が、Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Snの

うちから選択される1種類以上の元素であることを特徴とする請求項1記載の近赤外線吸収繊維。

【請求項3】

請求項1に記載の近赤外線吸収繊維の表面および/または内部へ、さらに遠赤外線放射物質の微粒子を含有させた繊維であって、当該微粒子の含有量が、当該繊維の固形分に対して0.001重量%～80重量%であることを特徴とする近赤外線吸収繊維。

【請求項4】

前記繊維が、合成繊維、半合成繊維、天然繊維、再生繊維、無機繊維、またはこれらの繊維の混紡、合糸、混織による混合系のいずれかから選択される繊維であることを特徴とする請求項1記載の近赤外線吸収繊維。

10

【請求項5】

前記合成繊維が、ポリウレタン繊維、ポリアミド系繊維、アクリル系繊維、ポリエステル系繊維、ポリオレフィン系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリ塩化ビニリデン系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリエーテルエステル系繊維から選択されるいずれかの合成繊維であることを特徴とする請求項4記載の近赤外線吸収繊維。

【請求項6】

前記半合成繊維が、セルロース系繊維、タンパク質系繊維、塩化ゴム、塩酸ゴムから選択されるいずれかの半合成繊維であることを特徴とする請求項4記載の近赤外線吸収繊維。

【請求項7】

前記天然繊維が、植物繊維、動物繊維、鉱物繊維から選択されるいずれかの天然繊維であることを特徴とする請求項4記載の近赤外線吸収繊維。

20

【請求項8】

前記再生繊維が、セルロース系繊維、タンパク質系繊維、アルギン繊維、ゴム繊維、キチン繊維、マンナン繊維から選択されるいずれかの再生繊維であることを特徴とする請求項4記載の近赤外線吸収繊維。

【請求項9】

前記無機繊維が、金属繊維、炭素繊維、けい酸塩繊維から選択されるいずれかの無機繊維であることを特徴とする請求項4記載の近赤外線吸収繊維。

【請求項10】

前記タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子の表面が、ケイ素、ジルコニウム、チタン、アルミニウムから選択されるいずれか1種類以上の元素を含む化合物で被覆されてなることを特徴とする請求項1記載の近赤外線吸収繊維。

30

【請求項11】

前記化合物が、酸化物であることを特徴とする請求項10記載の近赤外線吸収繊維。

【請求項12】

請求項1～11のいずれか記載の近赤外線吸収繊維が加工されてなることを特徴とする繊維製品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、太陽光などからの赤外線を吸収する材料を含有させた繊維、および当該繊維を加工してなる保温性の高い繊維製品に関する。

【背景技術】

【0002】

保温効果を高めた防寒衣料やインテリア、レジャー用品が様々に考案され、実用化されてきた。当該保温効果を高める方法には、大別して2通りの方法ある。第一の方法は、例えば前記防寒衣料において織り編みの構造を制御したり、用いられる繊維を中空や多孔質にしたりするなどして当該防寒衣料における空気層を物理的に多くし、人体から発生する熱の放散性を減少させて保温性を維持する方法である。第二の方法は、例えば前記防寒衣

50

料において、衣料全体または当該防寒衣料を構成する繊維へ化学的・物理的な加工を施して、人体から発生する熱を再び人体へ向けて輻射したり、当該防寒衣料が受けた太陽光の一部を熱に変換するなどの積極的な方法により熱を蓄熱し、保温性を向上させる方法である。

【0003】

上述した第一の方法として、衣料中の空気層を多くする、生地を厚くする、目を細かくする、あるいは色を濃くするといった方法が採られてきた。例えば、セーターなどの冬期に用いられる衣料がそれである。また、例えば、冬期のスポーツ向け衣料によく用いられてきた衣料には、表地と裏地の間に中綿が入れられ、当該中綿の空気層の厚みで保温性を維持している。しかし、中綿が入れられると、衣料が重くかさばるために、動き易さを要求されるスポーツ向けでは不具合を生じていた。これら不具合を解消するために、近年では、上述した第二の方法である内部で発生する熱や、外部からの熱を積極的に有効利用する方法がとられ始めている。

10

【0004】

当該第二の方法を実施する方法の一つとして、アルミニウムやチタンなどの金属を衣料の裏地などに蒸着し、体内から出る放射熱を当該金属蒸着面で反射することで、積極的に熱の発散を防ぐ方法などが知られている。しかし、これらの方法では衣料に金属を蒸着加工するのにかなりのコストがかかるばかりか、蒸着むらの発生等により歩留まりが悪くなり、結果的に製品自体の価格アップにつながっていた。

【0005】

また、当該第二の方法を実施する他の方法として、アルミナ系、ジルコニア系、マグネシア系などのセラミック粒子を繊維そのものに混練して、これらの無機微粒子が持つ遠赤外線放射効果や光を熱に変える効果を利用する方法、即ち積極的に外部のエネルギーを取り入れる方法が提案されている。

20

【0006】

例えば、特許文献1には、熱伝導率が $0.3 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{sec}$ 以上の金属、金属イオンの少なくとも1種を含有させた熱線放射特性を有するシリカまたは硫酸バリウム等の無機微粒子を調製し、当該無機微粒子の1種または2種以上を含有した熱線放射性繊維を製造し、当該繊維を用いて保温性を向上させる技術が記載されている。

【0007】

特許文献2には、繊維中に、当該繊維重量に対して $0.1 \sim 20$ 重量%の光吸収熱変換能と遠赤外線放射能力とを有するセラミック微粒子と、酸化アルミニウム微粒子とを、含有せしめて当該繊維に優れた保温性を発揮させることが記載されている。

30

【0008】

特許文献3には、アミノ化合物からなる赤外線吸収剤、必要に応じて用いられる紫外線吸収剤及び各種安定剤を含むバインダー樹脂を分散、固着させてなる赤外線吸収加工繊維製品が提案されている。

【0009】

特許文献4には、直接染料、反応染料、ナフトール染料、バット染料の中から選定される、近赤外線領域の吸収が黒色染料よりも大きい特性を持つ染料と、他の染料とを組み合わせることで染色することにより、近赤外線を吸収する(波長 $750 \sim 1500 \text{ nm}$ の近赤外線の範囲内で、生地の分光反射率が $65\%$ 以下である。)セルロース系繊維構造物を得る近赤外線吸収加工方法が提案されている。

40

【0010】

特許文献5において、本発明者らは、可視光の透過率が高くかつ反射率が低いにも拘わらず、近赤外領域の光の透過率が低くかつ反射率が高い材料として6ホウ化物を選択し、当該6ホウ化物微粒子を熱線吸収成分として含有させた繊維、およびその繊維を加工して得られる繊維製品を提案している。

【0011】

【特許文献1】特開平11-279830号公報

50

【特許文献2】特開平5 - 239716号公報

【特許文献3】特開平8 - 3870号公報

【特許文献4】特開平9 - 291463号公報

【特許文献5】特願2003 - 174548号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

金属等を含有させた熱線放射特性を有するシリカ等の無機微粒子を調製し、当該無機微粒子を含有した熱線放射性繊維を製造した場合、当該無機微粒子の繊維に対する添加量が多いことから、繊維の比重が高くなるため衣服が重くなったり、熔融紡糸中に均一に分散させることが極めて困難になったりする等の問題点があった。また、アルミニウムやチタン等の金属粉末を、固着や蒸着加工等により繊維へ付着させて、輻射反射効果を持たせ保温性を向上させる技術も知られている。しかし、固着や蒸着加工による繊維の色の変化が大きく用途が限定されたり、蒸着加工に伴うコストアップ、蒸着加工前の準備工程における布帛の微妙な取扱いによる蒸着斑の発生や、洗濯あるいは着用時の摩擦に起因する蒸着金属の脱落による保温性能の低下等種々の問題があった。

10

【0013】

繊維中に、セラミック微粒子と、酸化アルミニウム微粒子とを含有せしめる方法では、用いている赤外線吸収剤が有機材料もしくは黑色染料等のため、熱や湿度による劣化が著しく、耐候性に劣るといった問題を有している。さらに、上記材料を付与することで濃色に着色されるため、淡色の製品には使用できず、使用可能分野が限定されるという欠点があった。

20

【0014】

6ホウ化物微粒子を含有させた繊維の場合、保温性を持たせる実用的な繊維製品とするには、より高い熱線吸収特性が求められ、当該繊維においても、熱線吸収特性の改善の余地を有していた。

【0015】

本発明は、これらの課題を解決するために成されたものであり、耐候性が良く、しかも少ない添加量で太陽光などからの熱線を効率良く吸収し、透明性に優れることで繊維製品の意匠性を損なうことがない近赤外線吸収材料を表面や内部に含有させた、低コストで保温性を有する繊維、および当該繊維を用いた繊維製品を提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明者らは、鋭意研究の結果、タングステン酸化物および/または複合タングステン酸化物を、微粒子化して、その粒子直径を1nm以上800nm以下とし、更に該微粒子中の自由電子量を増加させて、熱線吸収成分微粒子とする処方に想到した。そして、当該熱線吸収成分微粒子を適宜な媒体中に分散させて、当該分散物を繊維の表面および/または内部に含有させた繊維は、スパッタリング法、蒸着法、イオンプレーディング法及び化学気相法(CVD法)などの真空成膜法等の乾式法で作製した繊維や、スプレー法で作製した繊維と比較して、光の干渉効果を用いずとも、太陽光線、特に近赤外線領域の光をより効率良く吸収し、同時に可視光領域の光を透過させることを見出し、本発明を完成するに至った。

40

【0017】

すなわち、本発明に係る第1の手段は、

タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子を、表面および/または内部に含有する繊維であって、当該微粒子の含有量が、当該繊維の固形分に対して0.001重量%~80重量%であることを特徴とする近赤外線吸収繊維である。

【0018】

第2の手段は、

50

前記タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子の粒子直径が、1 nm以上800 nm以下であることを特徴とする第1の手段記載の近赤外線吸収繊維である。

【0019】

第3の手段は、

前記タングステン酸化物微粒子が、一般式 $WO_x$ （但し、Wはタングステン、Oは酸素、 $2.45 \leq x \leq 2.999$ ）で示されるタングステン酸化物微粒子であることを特徴とする第1の手段記載の近赤外線吸収繊維である。

【0020】

第4の手段は、

前記複合タングステン酸化物微粒子が、一般式 $M_yWO_z$ （但し、M元素は、H、He、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、Iのうちから選択される1種類以上の元素、Wはタングステン、Oは酸素、 $0.001 \leq Y \leq 1.0$ 、 $2.2 \leq Z \leq 3.0$ ）で示され、且つ六方晶の結晶構造を持つ複合タングステン酸化物微粒子であることを特徴とする第1の手段記載の近赤外線吸収繊維である。

10

【0021】

第5の手段は、

前記M元素が、Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Snのうちから選択される1種類以上の元素であることを特徴とする第4の手段記載の近赤外線吸収繊維である。

20

【0022】

第6の手段は、

第1の手段に記載の近赤外線吸収繊維の表面および/または内部へ、さらに遠赤外線放射物質の微粒子を含有させた繊維であって

当該微粒子の含有量が、当該繊維の固形分に対して0.001重量%～80重量%であることを特徴とする近赤外線吸収繊維である。

【0023】

第7の手段は、

前記繊維が、合成繊維、半合成繊維、天然繊維、再生繊維、無機繊維、またはこれらの繊維の混紡、合糸、混織による混合系のいずれかから選択される繊維であることを特徴とする第1の手段記載の近赤外線吸収繊維である。

30

【0024】

第8の手段は、

前記合成繊維が、ポリウレタン繊維、ポリアミド系繊維、アクリル系繊維、ポリエステル系繊維、ポリオレフィン系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリ塩化ビニリデン系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリエーテルエステル系繊維から選択されるいずれかの合成繊維であることを特徴とする第7の手段記載の近赤外線吸収繊維である。

40

【0025】

第9の手段は、

前記半合成繊維が、セルロース系繊維、タンパク質系繊維、塩化ゴム、塩酸ゴムから選択されるいずれかの半合成繊維であることを特徴とする第7の手段記載の近赤外線吸収繊維である。

【0026】

第10の手段は

前記天然繊維が、植物繊維、動物繊維、鉱物繊維から選択されるいずれかの天然繊維であることを特徴とする第7の手段記載の近赤外線吸収繊維である。

【0027】

50

第 1 1 の手段は、

前記再生繊維が、セルロース系繊維、タンパク質系繊維、アルギン繊維、ゴム繊維、キチン繊維、マンナン繊維から選択されるいずれかの再生繊維であることを特徴とする第 7 の手段記載の近赤外線吸収繊維である。

【 0 0 2 8 】

第 1 2 の手段は、

前記無機繊維が、金属繊維、炭素繊維、けい酸塩繊維から選択されるいずれかの無機繊維であることを特徴とする第 7 の手段記載の近赤外線吸収繊維である。

【 0 0 2 9 】

第 1 3 の手段は、

前記タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子の表面が、ケイ素、ジルコニウム、チタン、アルミニウムから選択されるいずれか 1 種類以上の元素を含む化合物で被覆されてなることを特徴とする第 1 の手段記載の近赤外線吸収繊維である。

【 0 0 3 0 】

第 1 4 の手段は、

前記化合物が、酸化物であることを特徴とする第 1 3 の手段記載の近赤外線吸収繊維である。

【 0 0 3 1 】

第 1 5 の手段は、

第 1 ~ 第 1 4 のいずれかの手段記載の近赤外線吸収繊維が加工されてなることを特徴とする繊維製品である。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 2 】

第 1 ~ 第 1 4 の手段に係る近赤外線吸収繊維は、熱線吸収成分として、タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子を含有させた繊維であって、上記微粒子の少量で太陽光などからの熱線を効率良く吸収し、保温性を有する繊維となり、耐候性が良く、低コストであり、透明性に優れ、繊維製品の意匠性を損なうことがないという性質を有している。

【 0 0 3 3 】

第 1 5 の手段に係る繊維製品は、その優れた熱線吸収特性から、保温性を必要とする防寒用衣料、スポーツ用衣料、ストッキング、カーテン等の繊維製品やその他、産業用繊維資材等の種々の用途に使用することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 3 4 】

本発明に係る近赤外線吸収繊維は、熱線吸収機能を有する微粒子であるタングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子を各種繊維に均一に含有させることで作製される。そこで、まず、熱線吸収機能を有する微粒子であるタングステン酸化物微粒子および複合タングステン酸化物微粒子について説明する。

【 0 0 3 5 】

本発明に適用される熱線吸収機能を有する微粒子は、一般式  $W O_x$  (但し、Wはタングステン、Oは酸素、 $2.45 < x < 2.999$ ) で示されるタングステン酸化物微粒子、および/または一般式  $M_y W O_z$  (但し、M元素は、H、He、アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類元素、Mg、Zr、Cr、Mn、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、B、F、P、S、Se、Br、Te、Ti、Nb、V、Mo、Ta、Re、Be、Hf、Os、Bi、Iのうちから選択される 1 種類以上の元素、Wはタングステン、Oは酸素、 $0.001 < y < 1.0$ 、 $2.2 < z < 3.0$ ) で示され、且つ六方晶の結晶構造を持つ複合タングステン酸化物微粒子である。上記タングステン酸化物の微粒子や複合タングステン酸化物の微粒子は、各種繊維に適用された場合、熱線吸収成分として有

10

20

30

40

50

効に機能する。

上記一般式  $W O_x$  ( $2.45 < x < 2.999$ ) で示されるタングステン酸化物微粒子としては、例えば  $W_{1.8} O_{4.9}$ 、 $W_{2.0} O_{5.8}$ 、 $W_{4.0} O_{11}$  などを挙げることができる。x の値が 2.45 以上であれば、当該熱線吸収材料中に目的外である  $W O_2$  の結晶相が現れるのを完全に回避することが出来ると共に、材料の化学的安定性を得ることが出来る。一方 x の値が 2.999 以下であれば、十分な量の自由電子が生成され効率よい熱線吸収材料となる。そして、x の範囲が  $2.45 < x < 2.95$  であるような  $W O_x$  化合物は、いわゆるマグネリ相と呼ばれる化合物に含まれる。

【0036】

上記一般式  $M_y W O_z$  で示され、且つ六方晶の結晶構造を持つ複合タングステン酸化物微粒子としては、例えば、好ましい M 元素として、Cs、Rb、K、Tl、In、Ba、Li、Ca、Sr、Fe、Sn の各元素から選択される 1 種類以上の元素を含むような複合タングステン酸化物微粒子が挙げられる。

【0037】

添加される M 元素の添加量 Y は、0.001 以上 1.0 以下が好ましく、更に好ましくは 0.33 付近が好ましい。これは六方晶の結晶構造から理論的に算出される Y の値が 0.33 であり、この前後の添加量で好ましい光学特性が得られるからである。典型的な例としては  $Cs_{0.33} W O_3$ 、 $Rb_{0.33} W O_3$ 、 $K_{0.33} W O_3$ 、 $Ba_{0.33} W O_3$  などを挙げることができるが、Y、Z が上記の範囲に収まるものであれば、有用な熱線吸収特性を得ることができる。

【0038】

上記微粒子の粒径は、紡糸、延伸などの繊維化工程時に問題が生じないことが重要であり、平均粒径が  $5 \mu m$  以下であることが好ましく、 $3 \mu m$  以下であることが更に好ましい。平均粒径が  $5 \mu m$  以下であれば、紡糸工程でフィルターへの目塞がりや糸切れ等の可紡性を回避できる。また、たとえ紡糸を行なうことができても、延伸工程で糸切れ等の問題が生じ、しかも、紡糸原料中に粒子が均一に混合、分散しにくくなる場合もあるので、当該観点からも平均粒径が  $5 \mu m$  以下であることが好ましい。

【0039】

一方、当該熱線吸収材料を含有した衣料等繊維資材の染色性等の意匠性を考慮すると、当該熱線吸収材料は、透明性を保持したまま近赤外線の効率良い吸収を行なうことが必要となる。本発明に係るタングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子を含有する熱線吸収成分は、近赤外線領域、特に、波長  $900 \sim 2200 nm$  付近の光を大きく吸収するため、その透過色調は青色系から緑色系となる物が多い。そのため、当該微粒子の粒子径を  $800 nm$  よりも小さくすれば透明性を確保することができるが、当該透明性を重視する場合には粒子径を  $200 nm$  以下、さらに好ましくは  $100 nm$  以下とする。一方、粒子径が  $1 nm$  以上であれば、工業的な製造は容易である。

【0040】

また、タングステン酸化物微粒子および複合タングステン酸化物微粒子の単位重量あたりの熱線吸収能力は非常に高いので、ITO や ATO と比較して、4 ~ 10 分の 1 程度の使用量でその効果を発揮する。具体的には、繊維の表面および/または内部に含有される、タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子の含有量は、0.001 重量% ~ 80 重量% の間で使用されることが好ましい。さらに、微粒子添加後の繊維の重量や原料コストを考慮した場合は、0.005 重量% ~ 50 重量% の間で選択することが好ましい。0.001 重量% 以上の使用量であれば、生地が薄くても十分な熱線吸収効果を得ることができ、80 重量% 以下であれば、紡糸工程でフィルターへの目塞がりや糸切れ等による可紡性の低下を回避でき、50 重量% 以下であれば、さらに好ましい。また、微粒子の添加量が少なくてもすむので、繊維の物性を損なうことがない。

【0041】

更に、本発明に係る熱線吸収材料に加え、遠赤外線を放射する能力を有する微粒子が繊維の表面および/または内部に含有されていてもよい。例えば、 $ZrO_2$ 、 $SiO_2$ 、T

10

20

30

40

50

$iO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $MnO_2$ 、 $MgO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CuO$ 等の金属酸化物、 $ZrC$ 、 $SiC$ 、 $TiC$ 等の炭化物、 $ZrN$ 、 $Si_3N_4$ 、 $AlN$ 等の窒化物等を挙げることができる。

本発明に係る熱線吸収材料であるタングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子は、波長 $0.3 \sim 3 \mu m$ の太陽光エネルギーを吸収する性質を持っており、特に波長 $0.9 \sim 2.2 \mu m$ 付近の近赤外領域を選択的に吸収して、熱に変換、もしくは再輻射する。一方、遠赤外線を放射する微粒子は、熱線吸収材料であるタングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子が吸収したエネルギーを受け取り、当該エネルギーを中・遠赤外線波長の熱エネルギーに転換、放射する能力を有している。例えば、 $ZrO_2$ 微粒子は、このエネルギーを波長 $2 \sim 20 \mu m$ の熱エネルギーに転換、放射する。従って、当該遠赤外線を放射する能力を有する微粒子が、タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子が遠赤外線を放射する微粒子と繊維内や表面で共存することにより、熱線吸収材料に吸収された太陽光エネルギーが繊維内部・表面で効率良く消費され、より効果的な保温がなされる。

#### 【0042】

また、遠赤外線を放射する微粒子の繊維表面および/または内部中の含有量は、 $0.001$ 重量%～ $80$ 重量%の間であることが好ましい。 $0.001$ 重量%以上の使用量であれば生地が薄くても十分な熱エネルギー放射効果を得ることができ、 $80$ 重量%以下であれば紡糸工程でフィルターへの目塞がりや糸切れ等により可紡性が低下するのを回避することができる。

#### 【0043】

本発明に使用される繊維は、用途に応じて各種選択可能であり、合成繊維、半合成繊維、天然繊維、再生繊維、無機繊維、または、これらの混紡、合糸、混織等による混合系のいずれを使用してもかまわない。さらに、無機微粒子を簡便な方法で繊維内に含有させることや保温持続性を考慮すると、合成繊維が好ましい。

#### 【0044】

本発明に使用される合成繊維は、特に限定されないが、例えば、ポリウレタン繊維、ポリアミド系繊維、アクリル系繊維、ポリエステル系繊維、ポリオレフィン系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリ塩化ビニリデン系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリエーテルエステル系繊維等が挙げられる。

#### 【0045】

例えば、ポリアミド系繊維として、ナイロン、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン610、ナイロン612、芳香族ナイロン、アラミド等が挙げられる。

また例えば、アクリル系繊維として、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル-塩化ビニル共重合体、モダクリル等が挙げられる。

また例えば、ポリエステル系繊維として、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等が挙げられる。

また例えば、ポリオレフィン系繊維としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等が挙げられる。

また例えば、ポリビニルアルコール系繊維として、ビニロン等が挙げられる。

また例えば、ポリ塩化ビニリデン系繊維として、ビニリデン等が挙げられる。

また例えば、ポリ塩化ビニル系繊維として、ポリ塩化ビニル等が挙げられる。

また例えば、ポリエーテルエステル系繊維として、レクセ、サクセス等が挙げられる。

本発明に使用される繊維が半合成繊維である場合は、例えば、セルロース系繊維、タンパク質系繊維、塩化ゴム、塩酸ゴム等が挙げられる。

また例えば、セルロース系繊維として、アセテート、トリアセテート、酸化アセテート等が挙げられる。

また例えば、タンパク質繊維として、プロミック等が挙げられる。

本発明に使用される繊維が天然繊維である場合は、例えば、植物繊維、動物繊維、鉱物

10

20

30

40

50

繊維等が挙げられる。

また例えば、植物繊維としては、綿、カポック、亜麻、大麻、黄麻、マニラ麻、サイザル麻、ニュージーランド麻、羅布麻、やし、いぐさ、麦わら等が挙げられる。

また例えば、動物繊維として、羊毛、やぎ毛、モヘヤ、カシミヤ、アルパカ、アンゴラ、キャメル、ピキューナ等のウール、シルク、ダウン、フェザー等が挙げられる。

また例えば、鉱物繊維として、石綿、アスベスト等が挙げられる。

本発明に使用される繊維が再生繊維である場合は、例えば、セルロース系繊維、タンパク質系繊維、アルギン繊維、ゴム繊維、キチン繊維、マンナン繊維等が挙げられる。

また例えば、セルロース系繊維として、レーヨン、ビスコースレーヨン、キュプラ、ポリノジック、銅アンモニアレーヨン等が挙げられる。

また例えば、タンパク質系繊維として、カゼイン繊維、落花生タンパク繊維、とうもろこしタンパク繊維、大豆タンパク繊維、再生絹糸等が挙げられる。

本発明に使用される繊維が無機繊維である場合は、例えば、金属繊維、炭素繊維、けい酸塩繊維等が挙げられる。

また例えば、金属繊維として、金属繊維、金系、銀系、耐熱合金繊維等が挙げられる。

また例えば、けい酸塩繊維として、ガラス繊維、鉱さい繊維、岩石繊維等が挙げられる。

#### 【0046】

本発明に係る繊維の断面形状は、特に限定されないが、例えば、円形、三角形、中空状、扁平状、Y型、星型、芯鞘型等が挙げられる。繊維の表面および/または内部への微粒子の含有は、種々の形状で可能であり、例えば、芯鞘型の場合、微粒子を繊維の芯部に含有しても、鞘部に含有してもかまわない。また、本発明の繊維の形状は、フィラメント(長繊維)であっても、ステープル(短繊維)であってもかまわない。

#### 【0047】

また、本発明に係る繊維へは、当該繊維の性能を損なわない範囲内で、目的に応じて、酸化防止剤、難燃剤、消臭剤、防虫剤、抗菌剤、紫外線吸収剤等を含有させて使用することができる。

#### 【0048】

本発明に係る繊維の表面および/または内部へ、無機微粒子を均一に含有させる方法は特に限定されない。例えば、(1)合成繊維の原料ポリマーへ、前記無機微粒子を直接混合して紡糸する方法、(2)あらかじめ原料ポリマーの一部へ前記無機微粒子を高濃度に含有せしめたマスターバッチを製造し、これを紡糸時に所定の濃度に希釈調整してから紡糸する方法、(3)前記無機微粒子を、あらかじめ原料モノマーまたはオリゴマー溶液中に均一に分散させておき、この分散溶液を用いて目的とする原料ポリマーを合成すると同時に、当該無機微粒子を均一に原料ポリマー中に分散せしめた後、紡糸する方法、(4)あらかじめ紡糸して得られた繊維の表面へ、前記無機微粒子を結合剤などを用いて付着させる方法などが挙げられる。

#### 【0049】

ここで、(2)で説明した、マスターバッチを製造し、これを紡糸時に希釈調整してから紡糸する方法の好ましい例について、さらに詳細に説明する。

上記マスターバッチの製造方法は特に限定されないが、例えば、タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子分散液と、熱可塑性樹脂の粉粒体またはペレットと、必要に応じて他の添加剤とを、リボブレンダー、タンブラー、ナウターミキサー、ヘンシェルミキサー、スーパーミキサー、プラネタリーミキサー等の混合機、およびバンバリーミキサー、ニーダー、ロール、ニーダールーダー、一軸押出機、二軸押出機等の混練機を使用して溶剤を除去しながら均一に熔融混合することで、熱可塑性樹脂に微粒子を均一に分散した混合物としてマスターバッチを調製することができる。

#### 【0050】

さらに、タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子分散液を調製後、当該分散液の溶剤を公知の方法で除去し、得られた粉末と、熱可塑性樹脂の

10

20

30

40

50

粉粒体またはペレットと、必要に応じて他の添加剤と、を均一に熔融混合し、熱可塑性樹脂に当該微粒子を均一に分散した混合物を製造することもできる。この他、タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子の粉末を、直接、熱可塑性樹脂へ添加し、均一に熔融混合する方法を用いることもできる。

【0051】

上述した方法により得られたタングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子と、熱可塑性樹脂との混合物を、ペント式一軸もしくは二軸の押出機で混練し、ペレット状に加工することにより、熱線吸収成分含有マスターバッチを得ることができる。

【0052】

ここで、上述した本発明に使用される繊維に無機微粒子を均一に含有させる(1)~(4)の方法について、具体的に例を挙げて説明する。

(1)の方法：例えば、繊維としてポリエステル繊維を用いる場合、熱可塑性樹脂であるポリエチレンテレフタレート樹脂ペレットにタングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子分散液を添加し、ブレンダーで均一に混合した後、溶媒を除去する。当該溶媒を除去した混合物を二軸押出機で熔融混練し、タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子含有マスターバッチを得る。このタングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子含有マスターバッチと、微粒子無添加のポリエチレンテレフタレートよりなるマスターバッチの目的量とを、樹脂の熔融温度付近で熔融混合し、常法にしたがって紡糸する。

【0053】

(2)の方法：予め調製しておいたタングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子含有マスターバッチを用いる以外は、(1)と同様にして、タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子含有マスターバッチと、微粒子無添加のポリエチレンテレフタレートよりなるマスターバッチの目的量とを、樹脂の熔融温度付近で熔融混合し、常法にしたがって紡糸する。

【0054】

(3)の方法：例えば、繊維としてウレタン繊維を用いる場合、タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子を含有した高分子ジオールと有機ジイソシアネートとを、二軸押出機内で反応させてイソシアネート基末端プレポリマーを合成した後、ここへ鎖伸長剤を反応させてポリウレタン溶液(原料ポリマー)を製造する。当該ポリウレタン溶液を常法にしたがって紡糸する。

【0055】

(4)の方法：例えば、天然繊維の表面に無機微粒子を付着させるためには、まず、タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子と、アクリル・エポキシ・ウレタン・ポリエステルから選ばれた少なくとも1種のバインダー樹脂と、水などの溶媒と、を混合した処理液を調製する。次に、調製された処理液に当該天然繊維を浸漬させるか、調製された処理液をパディング、印刷またはスプレー等により当該天然繊維へ含浸させ、乾燥することで、当該天然繊維にタングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子を付着させることができる。そして当該(4)の方法は、上述した天然繊維の他、半合成繊維、再生繊維、無機繊維、または、これらの混紡、合糸、混織等のいずれにも適用することができる。

【0056】

尚、上述の(1)~(4)の方法の実施の際、上記タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子、遠赤外線放射物質の微粒子といった無機微粒子の分散方法は、無機微粒子を液体中に均一分散させることができる方法であればいかなる方法でもよく、例えば、媒体攪拌ミル、ボールミル、サンドミル、超音波分散などの方法が好適に適用できる。

【0057】

また、上記無機微粒子の分散媒は特に限定されるものではなく、混合する繊維に合わせ

10

20

30

40

50

て選択可能であり、例えば、アルコール、エーテル、エステル、ケトン、芳香族化合物などの一般的な各種有機溶媒や、水が使用可能である。

【0058】

更に、上記無機微粒子を当該繊維やその原料となるポリマーに付着、混合させる際には、無機微粒子の分散液を、繊維やその原料となるポリマーに直接混合してもかまわない。また必要に応じて、無機微粒子の分散液に酸やアルカリを添加してpHを調整しても良いし、微粒子の分散安定性を一層向上させるために、各種の界面活性剤、カップリング剤などを添加することも好ましい。

【0059】

更に、上記無機微粒子の耐候性を向上させるために、タングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子の表面をケイ素、ジルコニウム、チタン、アルミニウムから選択される1種類以上の元素を含む化合物で被覆することも好ましい。これらの化合物は基本的に透明であり、添加することで上記無機微粒子の可視光透過率を低下させることがないため、繊維の意匠性を損なうことがない。また、これらの化合物は酸化物であることが好ましい。これらの化合物の酸化物は、遠赤外線放射能力が高いため、保温効果にも有効であるからである。

【0060】

以上説明したように、本発明に係る近赤外線吸収繊維は、熱線吸収成分としてタングステン酸化物微粒子および/または複合タングステン酸化物微粒子を均一に繊維に含有させ、更には、遠赤外線を放射する微粒子をも均一に繊維に含有させることにより、上記微粒子の少量の含有で太陽光などからの熱線を効率良く吸収し、無機微粒子の添加量が少なくても保温性に優れた繊維を提供することを可能とした。また、耐候性が良く透明性に優れ低コストであり、無機微粒子の添加量が少ないため、繊維製品の意匠性を損なうことがなく、強度や伸度などの繊維の基本的な物性を損なうことも回避できた。この結果、本発明に係る繊維は、保温性を必要とする防寒用衣料、スポーツ用衣料、ストッキング、カーテン等の繊維資材やその他産業用繊維資材等の種々の用途に使用することができる。

【0061】

ここで、タングステン酸化物微粒子および複合タングステン酸化物微粒子の製造方法の例として、一般式 $W O_x$ で表記されるタングステン酸化物微粒子、一般式 $M_y W O_z$ で表記される複合タングステン酸化物微粒子の製造方法例について説明する。

【0062】

上記タングステン酸化物微粒子、および/または、複合タングステン酸化物微粒子は、当該酸化物微粒子の出発原料であるタングステン化合物を、所定量秤量して混合した後、不活性ガス雰囲気もしくは還元性ガス雰囲気中で熱処理して得ることができる。

【0063】

出発原料であるタングステン化合物は、3酸化タングステン粉末、2酸化タングステン粉末、もしくはタングステン酸化物の水和物、もしくは、6塩化タングステン粉末、もしくはタングステン酸アンモニウム粉末、もしくは、6塩化タングステンをアルコール中に溶解させた後乾燥して得られるタングステン酸化物の水和物粉末、もしくは、6塩化タングステンをアルコール中に溶解させたのち水を添加して沈殿させこれを乾燥して得られるタングステン酸化物の水和物粉末、もしくはタングステン酸アンモニウム水溶液を乾燥して得られるタングステン化合物粉末、金属タングステン粉末から選ばれたいずれか一種類以上であることが好ましい。

【0064】

ここで、タングステン酸化物微粒子を製造する場合には製造工程の容易さの観点より、タングステン酸化物の水和物粉末、3酸化タングステン、もしくはタングステン酸アンモニウム水溶液を乾燥して得られるタングステン化合物粉末、を用いることがさらに好ましく、複合タングステン酸化物微粒子を製造する場合には、出発原料が溶液であると、各元素は容易に均一混合可能となる観点より、タングステン酸アンモニウム水溶液や、6塩化タングステン溶液を用いることがさらに好ましい。これら原料を用い、これを不活性ガス

雰囲気もしくは還元性ガス雰囲気中で熱処理して、上述したタングステン酸化物微粒子、または/及び、複合タングステン酸化物微粒子を含有する熱線吸収機能を有する微粒子を得ることができる。

【0065】

また、上記複合タングステン酸化物微粒子を含有する熱線吸収機能を有する微粒子の出発原料は、上述したタングステン酸化物微粒子を含有する熱線吸収機能を有する微粒子の出発原料と同様のタングステン化合物であるが、さらに元素Mを、元素単体または化合物のかたちで含有するタングステン化合物を出発原料とする。ここで、各成分が分子レベルで均一混合した出発原料であるタングステン化合物を製造するためには、各原料を溶液で混合することが好ましく、元素Mを含むタングステン化合物が、水や有機溶媒等の溶媒に溶解可能なものであることが好ましい。例えば、元素Mを含有するタングステン酸塩、塩化物塩、硝酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩、酸化物、炭酸塩、水酸化物、等が挙げられるが、これらに限定されず、溶液状になるものであれば好ましい。

10

【0066】

上述したタングステン酸化物微粒子、複合タングステン酸化物微粒子を製造するための原料に関し、以下で、再度詳細に説明する。

一般式 $W_yO_z$ で表されるタングステン酸化物微粒子を得るための出発原料であるタングステン化合物には、3酸化タングステン粉末、2酸化タングステン粉末、もしくはタングステン酸化物の水和物、もしくは、6塩化タングステン粉末、もしくはタングステン酸アンモニウム粉末、もしくは、6塩化タングステンをアルコール中に溶解させた後乾燥して得られるタングステン酸化物の水和物粉末、もしくは、6塩化タングステンをアルコール中に溶解させたのち水を添加して沈殿させこれを乾燥して得られるタングステン酸化物の水和物粉末、もしくはタングステン酸アンモニウム水溶液を乾燥して得られるタングステン化合物粉末、金属タングステン粉末から選ばれたいずれか一種類以上を用いることが出来るが、製造工程の容易さの観点より、タングステン酸化物の水和物粉末、3酸化タングステン粉末、またはタングステン酸アンモニウム水溶液を乾燥して得られるタングステン化合物粉末を用いることがさらに好ましい。

20

【0067】

元素Mを含む一般式 $M_yWO_z$ で表記される複合タングステン酸化物微粒子を得るための出発原料には、3酸化タングステン粉末、2酸化タングステン粉末、もしくはタングステン酸化物の水和物、もしくは、6塩化タングステン粉末、もしくはタングステン酸アンモニウム粉末、もしくは、6塩化タングステンをアルコール中に溶解させた後乾燥して得られるタングステン酸化物の水和物粉末、もしくは、6塩化タングステンをアルコール中に溶解させたのち水を添加して沈殿させこれを乾燥して得られるタングステン酸化物の水和物粉末、もしくはタングステン酸アンモニウム水溶液を乾燥して得られるタングステン化合物粉末、金属タングステン粉末から選ばれたいずれか一種類以上の粉末と、前記M元素を含有する単体または化合物の粉末とを、混合した粉末を用いることが出来る。

30

【0068】

さらに、当該複合タングステン酸化物微粒子を得るための出発原料であるタングステン化合物が、溶液または分散液であると、各元素は容易に均一混合可能となる。

40

当該観点より、複合タングステン酸化物の微粒子の出発原料が、6塩化タングステンのアルコール溶液またはタングステン酸アンモニウム水溶液と、前記M元素を含有する化合物の溶液とを、混合した後乾燥した粉末であることがさらに好ましい。

同様に、複合タングステン酸化物の微粒子の出発原料が、6塩化タングステンをアルコール中に溶解させた後、水を添加して沈殿を生成させた分散液と、前記M元素を含有する単体または化合物の粉末、または、前記M元素を含有する化合物の溶液とを、混合した後乾燥した粉末であることも好ましい。

前記M元素を含有する化合物としては、M元素のタングステン酸塩、塩化物塩、硝酸塩、硫酸塩、シュウ酸塩、酸化物、炭酸塩、水酸化物、等が挙げられるが、これらに限定されず、溶液状になるものであればよい。さらに、当該複合タングステン酸化物微粒子を工

50

業的に製造する場合に、タングステン酸化物の水和物粉末や三酸化タングステンと、M元素の炭酸塩や水酸化物とを用いると、熱処理等の段階で有害なガス等が発生することが無く、好ましい製造法である。

#### 【0069】

ここで、タングステン酸化物微粒子および複合タングステン酸化物微粒子の不活性雰囲気中における熱処理条件としては、650以上が好ましい。650以上で熱処理された出発原料は、十分な熱線吸収機能を有し熱線吸収機能を有する微粒子として効率が良い。不活性ガスとしてはAr、N<sub>2</sub>等の不活性ガスを用いることが良い。また、還元性雰囲気中の熱処理条件としては、まず出発原料を還元性ガス雰囲気中にて100以上850以下で熱処理し、次いで不活性ガス雰囲気中で650以上1200以下の温度で熱処理することが良い。この時の還元性ガスは、特に限定されないがH<sub>2</sub>が好ましい。また還元性ガスとしてH<sub>2</sub>を用いる場合は、還元雰囲気組成として、H<sub>2</sub>が体積比で0.1%以上が好ましく、さらに好ましくは2%以上が良い。H<sub>2</sub>が体積比で0.1%以上あれば効率よく還元を進めることができる。

#### 【実施例】

#### 【0070】

以下、実施例と比較例とを用いて、本発明をさらに詳細に説明する。ただし、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

#### 【0071】

#### (実施例1)

Cs<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>微粒子(比表面積20m<sup>2</sup>/g)を10重量部、トルエン80重量部、微粒子分散用分散剤10重量部を混合し、媒体攪拌ミルで分散処理を行ない、平均分散粒子径80nmのCs<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>微粒子の分散液を作製した(A液)。次に、スプレードライヤーを用いて(A液)のトルエンを除去し、Cs<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>分散粉である(A粉)を得た。

得られた(A粉)を、熱可塑性樹脂であるポリエチレンテレフタレート樹脂ペレットに添加し、ブレンダーで均一に混合した後、当該混合物を二軸押出機で熔融混練して押し出し、当該押出されたストランドをペレット状にカットし、熱線吸収成分であるCs<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>微粒子を80重量%含有するマスターバッチを得た。

このCs<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>微粒子を80重量%含有したポリエチレンテレフタレートのマスターバッチと、同じ方法で調製した無機微粒子を添加していないポリエチレンテレフタレートのマスターバッチとを、重量比1:1で混合し、Cs<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>微粒子を40重量%含有した混合マスターバッチを得た。当該時点におけるCs<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>微粒子の平均粒径は、TEM(透過型電子顕微鏡)を用いた単独回折リングで結像した暗視野像から25nmと観測された(以下、暗視野法と記載する。)

このCs<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>微粒子を40重量%含有した混合マスターバッチを熔融紡糸し、続いて延伸を行ない、ポリエステルマルチフィラメント糸を製造した。得られたポリエステルマルチフィラメント糸を切断してポリエステルステーブルを作製し、これを用いて紡績糸を製造した。そして、この紡績糸を用いて保温性を有するニット製品を得た。(ここで、作製されたニット製品試料の日射反射率は8%となるように調整した。尚、当該ニット製品試料における日射反射率の8%への調整は、後述する実施例2~7、比較例1の全てでおこなった。)

#### 【0072】

作製されたニット製品の分光特性を、日立製作所製の分光光度計を用いて波長200~2100nmの光の透過率により測定し、JIS A5759に従って日射吸収率を算出した。当該日射吸収率は、日射吸収率(%) = 100% - 日射透過率(%) - 日射反射率(%) から算出した。

算出された日射吸収率は、49.98%であった。

次に、作製されたニット製品の生地裏面の温度上昇効果を、以下のようにして測定した。

10

20

30

40

50

20、60%RH環境下において、太陽光線近似スペクトルランプ(セリック(株)製ソーラーシミュレータXL-03E50改)を、当該ニット製品の生地から30cmの距離より照射し、一定時間毎(0秒、30秒、60秒、180秒、360秒、600秒)の、当該生地裏面の温度を放射温度計(ミノルタ(株)製HT-11)にて測定した。この結果を、表1に示す。また、表1には、後述する実施例2~7、比較例1で得られた結果についても併せて記載する。

【0073】

(実施例2)

$Cs_{0.33}WO_3$  微粒子と  $ZrO_2$  微粒子とを、重量比にて1:1.5の割合で混合し混合物を得た。次に、当該混合物を80重量%含有したポリエチレンテレフタレートのマ  
10  
スターバッチを、実施例1と同様の方法で作製した。この時点での  $Cs_{0.33}WO_3$  微粒子と  $ZrO_2$  微粒子の平均粒径は、TEMを用いた暗視野法により、各々25nm、30nmと観測された。

上記2種の微粒子を含有したマスターバッチを用い、実施例1と同様の方法でマルチフィラメント系を製造した。得られたマルチフィラメント系を切断してポリエステルステー  
プルを作製し、さらに、実施例1と同様の方法で紡績糸を製造した。この紡績糸を用いて  
ニット製品を得た。

作製されたニット製品の分光特性を、実施例1と同様の方法で測定した。日射吸収率は  
55.06%であった。また、作製されたニット製品の生地裏面の温度上昇効果を、実施  
20  
例1と同様の方法で測定した。この結果を表1に示す。

【0074】

(実施例3)

$Rb_{0.33}WO_3$  微粒子を80重量%含有したポリエチレンテレフタレートのマ  
スターバッチを実施例1と同様の方法で作製した。この時点での  $Rb_{0.33}WO_3$  微粒子の  
平均粒径は、TEMを用いた暗視野法により20nmと観測された。

上記微粒子を含有したマスターバッチを用い、実施例1と同様の方法でマルチフィラ  
メント系を製造した。得られたマルチフィラメント系を切断してポリエステルステー  
プルを作製し、実施例1と同様の方法で紡績糸を製造した。この紡績糸を用いてニット製品を得  
た。

作製されたニット製品の分光特性を、実施例1と同様の方法で測定した。日射吸収率は  
54.58%であった。また、作製されたニット製品の生地裏面の温度上昇効果を、実施  
30  
例1と同様の方法で測定した。この結果を表1に示す。

【0075】

(実施例4)

$W_{18}O_{49}$  微粒子を50重量%含有したポリエチレンテレフタレートのマ  
スターバッチを実施例1と同様の方法で作製した。この時点での  $W_{18}O_{49}$  微粒子の平均粒径は、  
TEMを用いた暗視野法により20nmと観測された。

上記微粒子を含有したマスターバッチを用い、実施例1と同様の方法でマルチフィラ  
メント系を製造した。得られたマルチフィラメント系を切断してポリエステルステー  
プルを作製し、実施例1と同様の方法で紡績糸を製造した。この紡績糸を用いてニット製品を得  
た。  
40

作製されたニット製品の分光特性を、実施例1と同様の方法で測定した。日射吸収率は  
30.75%であった。また、作製されたニット製品の生地裏面の温度上昇効果を、実施  
例1と同様の方法で測定した。この結果を表1に示す。

【0076】

(比較例1)

実施例1で説明した無機微粒子を添加していないポリエチレンテレフタレートのマ  
スターバッチを用いて、実施例1と同様の方法でマルチフィラメント系を製造した。

得られたマルチフィラメント系を切断してポリエステルステープルを作製し、実施例1  
と同様の方法で紡績糸を製造した。この紡績糸を用いてニット製品を得た。  
50

作製されたニット製品の分光特性を、実施例 1 と同様の方法で測定した。日射吸収率は 3.74% であった。作製されたニット製品の生地裏面の温度上昇効果を、実施例 1 と同様の方法で測定した。この結果を表 1 に示す。

## 【0077】

(実施例 5)

熱可塑性樹脂としてナイロン 6 樹脂ペレットを使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$  微粒子を 30 重量% 含有したナイロン 6 のマスターバッチを調製し、同じ方法で調製した無機微粒子を添加していないナイロン 6 のマスターバッチと重量比 1:1 で混合し、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$  微粒子を 15 重量% 含有した混合マスターバッチを得た。この時点での  $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$  微粒子の平均粒径は、TEM を用いた暗視野法により 25 nm と観測された。

この  $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$  微粒子を 15 重量% 含有した混合マスターバッチを熔融紡糸し、続いて延伸を行ない、ナイロンマルチフィラメント糸を製造した。得られたマルチフィラメント糸を切断してナイロンステーブルを作製し、これを用いて紡績糸を製造した。この紡績糸を用いて保温性を有するナイロン繊維製品を得た。

作製されたナイロン繊維製品の分光特性を、実施例 1 と同様の方法で測定した。日射吸収率は 51.13% であった。作製されたナイロン繊維製品の生地裏面の温度上昇効果を、実施例 1 と同様の方法で測定した。この結果を表 1 に示す。

## 【0078】

(実施例 6)

熱可塑性樹脂としてアクリル樹脂ペレットを使用した以外は、実施例 1 と同様の方法で、 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$  微粒子を 50 重量% 含有したポリアクリロニトリルのマスターバッチを作製し、同じ方法で調製した無機微粒子を添加していないポリアクリロニトリルのマスターバッチと重量比 1:1 で混合し  $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$  微粒子を 25 重量% 含有した混合マスターバッチを得た。この時点での  $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$  微粒子の平均粒径は、TEM を用いて暗視野法により 25 nm と観測された。

この  $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$  微粒子を 25 重量% 含有した混合マスターバッチを紡糸し、続いて延伸を行ない、アクリルマルチフィラメント糸を製造した。得られたマルチフィラメント糸を切断してアクリルステーブルを作製し、これを用いて紡績糸を製造した。この紡績糸を用いて保温性を有するアクリル繊維製品を得た。

作製されたアクリル繊維製品の分光特性を、実施例 1 と同様の方法で測定した。日射吸収率は 53.91% であった。作製されたアクリル繊維製品の生地裏面の温度上昇効果を、実施例 1 と同様の方法で測定した。この結果を表 1 に示す。

## 【0079】

(実施例 7)

$\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$  微粒子を 30 重量% 含有したポリテトラメチレンエーテルグリコール (PTG2000) と、4,4-ジフェニルメタンジイソシアネートとを反応させて、イソシアネート基末端プレポリマーを調製した。次に、当該プレポリマーへ、鎖伸長剤として、1,4-ブタンジオールと 3-メチル-1,5-ペンタンジオールを反応させて重合を行ない、熱可塑性ポリウレタン溶液を製造した。この時点での  $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$  微粒子の平均粒径は、TEM を用いた暗視野法により 25 nm と観測された。

得られた熱可塑性ポリウレタン溶液を紡糸原液として紡糸し、続いて当該紡糸の延伸を行ない、ポリウレタン弾性繊維を得た。このポリウレタン弾性繊維を用いて保温性を有するウレタン繊維製品を得た。

作製されたウレタン繊維製品の分光特性を、実施例 1 と同様の方法で測定した。日射吸収率は 52.49% であった。作製されたウレタン繊維製品の生地裏面の温度上昇効果を、実施例 1 と同様の方法で測定した。この結果を表 1 に示す。

## 【0080】

(まとめ)

上述した、実施例 1 ~ 実施例 7 と比較例 1 とを比較すると、タングステン酸化物微粒子

10

20

30

40

50

および/または複合タンゲステン酸化物微粒子を、各繊維に含有させることで、当該各繊維製品の生地裏面温度が平均で15以上も高くなり、保温性に優れることが判明した。

【0081】

【表1】

|               |      | ランプ照射時間(秒) |      |      |      |      |      |
|---------------|------|------------|------|------|------|------|------|
|               |      | 0          | 30   | 60   | 180  | 360  | 600  |
| 生地裏面温度<br>(℃) | 実施例1 | 26.3       | 38.8 | 42   | 43.1 | 43.2 | 43.4 |
|               | 実施例2 | 26.2       | 45.2 | 49.2 | 50.8 | 51.1 | 50.9 |
|               | 実施例3 | 26.4       | 43   | 47.4 | 49.2 | 49.7 | 49.4 |
|               | 実施例4 | 26.6       | 35.9 | 37.8 | 38.4 | 38.2 | 38.6 |
|               | 実施例5 | 26.3       | 39.7 | 42.9 | 44   | 43.9 | 44   |
|               | 実施例6 | 26.9       | 42.1 | 46.6 | 47.8 | 47.7 | 47.7 |
|               | 実施例7 | 26         | 40.8 | 44.2 | 45.5 | 45.6 | 45.7 |
|               | 比較例1 | 26         | 27.9 | 29.5 | 30   | 30.5 | 30.1 |

10

20

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特許第4096205(JP, B2)  
特許第3985193(JP, B2)  
特開平07-328421(JP, A)  
特開2003-155639(JP, A)  
特開平08-144125(JP, A)  
特開平11-152611(JP, A)  
特開平02-157040(JP, A)  
国際公開第97/044509(WO, A1)  
特表2003-524032(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F 1/00 - 6/96

D06M 10/00 - 11/84