

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.



# [12] 发明专利说明书

D06M 13/338 (2006.01)

D06M 11/76 (2006.01)

D06M 101/28 (2006.01)

专利号 ZL 99806340.1

[45] 授权公告日 2007年1月3日

[11] 授权公告号 CN 1293258C

[22] 申请日 1999.10.28 [21] 申请号 99806340.1

[30] 优先权

[32] 1999. 3. 18 [33] JP [31] 74332/99

[86] 国际申请 PCT/JP1999/005974 1999. 10. 28

[87] 国际公布 WO2000/055417 日 2000. 9. 21

[85] 进入国家阶段日期 2000. 11. 17

[73] 专利权人 东邦泰耐库斯株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 高桥捷 松本秀雄

[56] 参考文献

JP5 - 132858A 1993. 5. 28 D06M11/63

JP8 - 325938A 1996. 12. 10 D06M13/338

JP2 - 91271A 1990. 3. 30 D06M13/338

审查员 郑 君

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 范明娥

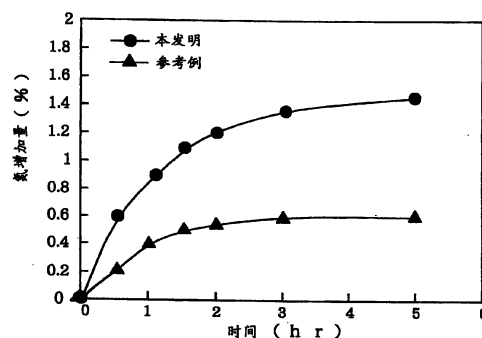
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 1 页

[54] 发明名称

交联的丙烯酸系吸湿性纤维及其制造方法

[57] 摘要

本发明的目的在于提供一种减少用于交联处理及水解处理的试剂(胂和碳酸钠等)的量, 可以缩短处理时间, 能够得到具有充分吸湿·放湿性能 of 交联丙烯酸系吸湿性纤维的制造方法及交联丙烯酸吸湿性纤维, 在交联处理及水解丙烯酸系纤维而制造交联丙烯酸系吸湿性纤维时, 作为要处理的原料, 使用含有 1-5 重量%的具有酸性基的共聚用单体作为共聚用单体成分的聚合物构成的丙烯酸系纤维。



1. 一种交联丙烯酸系吸湿性纤维的制造方法，其特征在于，含有 1 重量%以上至 5 重量%以下的具有酸性基的共聚用单体作为共聚用单体成分的丙烯腈系共聚物，其中丙烯腈至少含有 80 重量%或 80 重量%以上，在所述丙烯腈系共聚物所构成的丙烯酸系纤维中使用胍化合物引入交联结构，以使氮含量的增加为 0.4-2.0%，进而用碳酸钠进行水解反应，将羧基量控制在 0.6-4.0mmol/g，

所述具有酸性基的共聚用单体，是从丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸中选出的具有羧基的化合物或其盐类、或者是从烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸中选出的具有磺酸基的化合物或其盐类。

## 交联的丙烯酸系吸湿性 纤维及其制造方法

### 技术领域

本发明涉及能可逆并反复地进行吸湿、放湿的交联丙烯酸系吸湿性纤维。更详细地说涉及通过使用含有1重量%以上的酸性共聚单体的丙烯酸系纤维作为原料丙烯酸系纤维而有效地得到有高质量的交联丙烯酸系吸湿性纤维的方法，以及利用该方法得到的交联丙烯酸系吸湿性纤维。

### 背景技术

丙烯酸系纤维是最常用的合成纤维之一，通常的市售的丙烯酸系纤维的吸湿率为1-2%左右，低于棉花及羊毛等天然纤维。这种丙烯酸系纤维能够反复进行吸湿、放湿，有望成为一种适用于衣料、睡衣领域的纤维材料。

特开平2-91271号公报、或特开平5-132858号公报等中提出，为了使丙烯酸系纤维具有吸湿放湿性，利用胍交联处理丙烯酸系纤维，之后，利用碱金属氢氧化物水解残存于该纤维中的胍基，转换成羧基或羧基金属盐，由此制成具有吸湿放湿性的交联丙烯酸系纤维。

上述已有的交联丙烯酸系吸湿性纤维在20℃、65%RH下的饱和吸湿率达25-50%、水溶胀性达50-300%的高值。

众所周知，丙烯酸系纤维一般地是以丙烯腈为主要成分，和作为另一共聚单体成分共聚而得到，另一共聚单体成分如：乙酸乙烯、氯乙烯、偏氯乙烯等的乙烯单体、苯乙烯、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺等中性共聚单体，或者(甲基)烯丙基磺酸、p-苯乙烯磺酸等含有磺酸的共聚单体及其盐类、(甲基)丙烯酸、衣康酸等含有羧酸的共聚单体及其盐类等酸性共聚单体，或者乙烯基吡啶、甲基乙烯基吡啶等的碱性共聚单体。

在丙烯酸系纤维中使用的这种共聚单体，目的在于改良制造丙烯酸系纤维时的纺丝性、改良制品的特性。在这些共聚单体内具有酸性的共聚单体及其盐类、特别是含有磺酸共聚单体及其盐类，一般地使用目的在于改善丙烯酸系纤维的染色性等，通常以不足1重量%的比例共聚。

迄今为止，含有这种酸性基的共聚用单体成分一般用于提高染色性，但是，即使含有1重量%以上，染色性也不能再提高。为此，一般的衣料用丙烯酸系纤维使用含有80重量%以上的丙烯腈成分、含有1重量%以下的改良染色性的共聚用单体(即含有酸性基的共聚用单体)和中性共聚用单体的共聚物。

根据所述现有方法进行的交联处理，由于将通常使用的丙烯酸系纤维作为处理对象，所以含有酸性基的共聚用单体含有量通常少至不足1重量%。在对于这样的常用的丙烯酸系纤维进行交联处理时，需要使用的胍浓度为相对于被处理纤维的0.5-3倍的水溶液、即5-30重量%水溶液(浴比1:10)，例如在98℃的高温条件下进行3-10小时的长时间的处理。

这样使所述现有的吸湿·放湿性的交联丙烯酸系吸湿性纤维，存在有交联处理及水解处理的反应条件剧烈、即在高温度处理的条件下处理时间长这样的剧烈反应条件的问题，而且存在的问题还有，使用试剂(胍和碱金属氢氧化物)的量、必须将反应过量的试剂供于纤维，得到的纤维成本高。

另外上述现有的有吸湿·放湿性的交联丙烯酸系吸湿性纤维，存在有因如所述水溶胀性高(从150~300%)、故吸湿后(或吸水后)的形态保持性差的明显问题，难于使用于要求形态稳定性的应用中。

另外，如特开平2-91271号公报所知，同时进行交联和水解反应，由此能够缩短用于进行吸湿·放湿性的处理时间。

但是，同时进行交联和水解反应的现有的方法中，由于交联的反应速度慢所以交联反应成为速率决定反应。例如为了得到氮的增加量=0.6%的交联度，需要使用2%的胍浓度(浴比1:10)进行5小时(98℃)的交联反应。

这样，当用于交联处理的胍的浓度为低浓度时(例如约2%)，为了使交联度达到目的范围则需要比较长的时间，而水解也必要更深地进行，结果由于碱金属氢氧化物的反应剧烈，存在有得到的吸湿性纤维的溶胀性增大、强度降低的问题。

为了避免这样的问题，有如下方法，通过提高胍浓度(例如5%以上)、或提高处理温度(例如98℃以上)、缩短交联处理时间(2小时左右)可以提高交联度。但是该方法存在有增大交联处理及水解处理所用的试剂(胍和碳酸钠等)的量、及提高处理温度所需要的能量的问题。

因此，本发明的目的在于，通过使用特定的原料纤维，减少用于交联处

理及水解处理的试剂(胍和碳酸钠等)量, 缩短处理时间而提供能够廉价地得到具有充分地吸湿·放湿性能 of 交联丙烯酸系吸湿性纤维的制造方法及交联丙烯酸系吸湿性纤维。

#### 发明的公开

本发明是一种交联丙烯酸系吸湿性纤维、及其制造方法。该交联丙烯酸系吸湿性纤维, 通过由含有 1 重量% 以上至 5 重量% 以下的具有酸性基的共聚用单体的丙烯酸系共聚物构成的丙烯酸系纤维、用胍化合物进行交联处理及用碳酸钠进行水解处理而得到。

根据本发明的交联的丙烯酸系吸湿性纤维的制造方法, 其特征在于, 在进行由胍化合物的交联处理及由碳酸钠的水解处理中, 可以减少这些试剂的量和处理时间, 并且能够得到水溶胀性低的交联丙烯酸系吸湿性纤维。

在本发明的交联丙烯酸系吸湿性纤维的制造方法中, 其特征在于, 作为处理对象的丙烯酸系纤维由于含有 1-5 重量% 的含酸性基的共聚用单体作为共聚用单体, 所以能够促进交联及水解反应。

本发明者对含有酸性基的共聚用单体的各个浓度, 探讨了胍浓度和氮含量(交联的程度)的关系、或者处理时间和氮含量(交联的程度)的关系。结果当使用含有 1 重量% 以上的含酸性基的共聚用单体制成的丙烯酸系纤维时, 用 0.5 重量% 以上至 5.0 重量% 以内的水溶液(浴比 1:10), 在 98 °C 下, 进行 0.5-2 小时的交联处理, 可以充分地实现本发明的目的。

这里所述的胍浓度为所述的胍化合物内的胍成分的浓度。

当所述含酸性基的共聚用单体的含量超过 5 % 时, 作为含酸性基的共聚用单体的特性, 由于湿式纺丝时的凝固性降低而伴随产生粘合的丝, 另外共聚物的耐热性大大降低, 故不理想。

在含有除含酸性基的共聚用单体外的共聚用单体成分的情况下, 优选是配制的共聚用单体量的总量要低于 20 重量%, 至少含有 80 重量% 以上丙烯腈成分。当丙烯腈成分的含量不足 80 重量% 时, 由于共聚物的腈基减少, 交联及水解反应迟缓, 所以不理想。

在本发明中, 在含有 1-5 重量% 具有酸性基的共聚用单体的丙烯腈基共聚物组成的丙烯酸系纤维中, 使用胍化合物而引入交联结构, 以使氮含量的增加为 0.4-2.0 %, 进而通过用碳酸钠的水解反应将羧基量控制在 0.6-4.0mmol/g, 由此可以制造在 20 °C、65 % RH 条件下具有饱和吸湿率为 15

以上至 50 % 以内、水溶胀性为 10 % 以上至 100 % 以下的性能 of 交联丙烯酸系吸湿性纤维。

本发明所用的具有酸性基的共聚用单体是能够和丙烯腈共聚合的具有酸性基的通常使用的乙烯单体，具体地例如有：丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸等具有羧基的化合物或其盐类、烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸等含有磺酸基的化合物或其盐类等。

作为要处理的原料可以使用具有干强度为 3-10g/g 的丙烯酸系纤维，但如果要得到 2g/d 以上的吸湿纤维，则要处理的原料的干强度优选 5-10g/d。另外，作为要处理原料的纤维的粗细，通常使用的丙烯酸系纤维为 1-15 旦尼尔(d)左右，使纤维的物理性和吸湿纤维的加工性达到平衡，所以优选。

本发明的丙烯酸系纤维的交联处理优选使用胍化合物。至于处理的交联条件可以采用使纤维中的氮增加量达到 0.4-2.0 % 的条件。

这里使用的胍化合物可以是盐酸胍、硫酸胍、水合胍、碳酸胍等任何一种，没有特别限制。

水解处理优选使用碳酸钠，其羧基量要求控制在 0.6-4.0mmol/g。

利用碳酸钠进行水解的反应速度几乎不受到共聚用单体的种类的影响，而本发明者等进行了深入地研究，结果发现当交联度增大时，促进水解速度。即，只要充分进行交联，结果也有效地减少碳酸钠的使用量及缩短处理时间。

水解处理中，已知常使用碱金属氢氧化物，但是当使用碱金属氢氧化物时，反应剧烈，难以将纤维的水溶胀性减小到 100 % 以下。为此，使用碳酸钠可以使反应减缓，将水溶胀性降至 100 % 以下，故优选。

也可以同时进行丙烯酸系纤维的交联处理和水解处理，或者也可以在交联处理之后进行水解处理。

如本发明所述，在要处理原料的丙烯酸系纤维中的酸性共聚用单体成分的量在 1 重量 % 至 5 重量 % 以内时，与不含酸性共聚用单体的丙烯酸系纤维相比，本发明的丙烯酸系纤维可以加速交联反应，所以为了得到和现有的同等的交联度的交联丙烯酸系吸湿性纤维，本发明可以减少胍的使用量及处理时间。

利用本发明的方法，可以加速所述的交联反应，故可以大幅度地缩短交联所需要的处理时间，例如在胍浓度为 2 % (浴比 1:10)、碳酸钠 10 %、98

℃的处理条件下,在1小时以内就可以得到吸湿纤维。

#### 附图的简单说明

图1表示胨浓度一定的情况下的处理时间和氮增加量的关系的图。

图2表示改变胨浓度的情况下的胨浓度和由交联反应的氮增加量的关系的图。

#### 发明实施的最佳方案

下面具体地说明本发明。实施例中的%在没有特别说明时为重量%。另外氮含有量的增加、羧基量、吸湿率、水溶胀性是利用以下方法求得。

##### (1) 氮含有量的增加(%)

利用元素分析,测得胨交联处理后的纤维的氮含有量(%)和原料纤维的氮含有量(%),其差为氮含有量的增加。

##### (2) 羧基量(mmol/g)

精确称量约1g充分干燥的试样(Xg)、加入200ml的水,之后加入1N的盐酸水溶液,调制pH2。然后,利用1N的氢氧化钠水溶液按常规方法得到滴定曲线。利用该滴定曲线求得羧基所消耗的氢氧化钠水溶液的消耗量(Yml),利用下式得到羧基量。

$$\text{羧基量(mmol/g)} = Y/X$$

##### (3) 吸湿率(%)

将试样纤维在105℃、干燥2小时,测定重量(W<sub>1</sub>)。然后,将该试样纤维置于20℃、65%RH的恒温箱中至恒量,测定重量(W<sub>2</sub>)。利用下式求得吸湿率。

$$\text{吸湿率(\%)} = \{(W_2 - W_1) / W_1\} \times 100$$

##### (4) 水溶胀性(%)

将试样纤维在25℃纯水中浸渍24小时后,使用离心脱水机(日本产离心机(株)制H-100F2(商品名)),用3000rpm×5分以除去附着的水,测定重量(W<sub>3</sub>)。然后利用105℃的热风干燥机至恒量,使其干燥。测定重量(W<sub>4</sub>),利用下式求水溶胀性。

$$\text{水溶胀性(\%)} = \{(W_3 - W_4) / W_4\} \times 100$$

#### 实施例1

使用丙烯腈和各种中性的共聚用单体或酸性共聚用单体按列于下表1所示的比例制备各种丙烯酸系原料,在氯化锌水溶液中进行溶液聚合,以制得

各种纺丝原液。利用通常的方法将其进行湿式纺丝，得到作为单纤维旦尼耳为 1.5d 的要处理的原料纤维的各种丙烯酸系纤维。

在 2 % 水合肼( $\text{NH}_2\text{NH}_2$ )水溶液中(浴比 1:10)，将 100g 该被处理原料纤维进行  $98\text{ }^\circ\text{C} \times 1$  小时的交联处理。交联后的丙烯酸系纤维用元素分析测定纤维的氮含量，其值示于下表 1 中。

然后，将交联后的丙烯酸系纤维在 10 % 的碳酸钠水溶液中(浴比 1:10)，进行  $98\text{ }^\circ\text{C} \times 1$  小时的水解处理，测定纤维的羧基量，其值示于下表 1 中。

进而，将水解后的各丙烯酸系纤维，在水洗干燥后，在  $20\text{ }^\circ\text{C}$  和 65 % 的饱和吸湿率下测定水溶胀性，其值示于下表 1 中。

在表 1 中，实验 No.1 表示丙烯腈(AN)的均聚物、实验 No.2-5 表示 AN 和丙烯酸甲酯(MA)的共聚物、实验 No.6-9 表示 AN 和乙酸乙烯(VAc)的共聚物、实验 No.10-13 表示 AN 和丙烯酰胺(AAm)的共聚物、实验 No.14-17 表示 AN 和衣康酸(IA)的共聚物、实验 No.18-21 表示 AN 和丙烯酸(AA)的共聚物、实验 No.22-25 表示 AN 和甲基丙烯酸(MAA)的共聚物、实验 No.26-29 表示 AN 和甲基烯丙基磺酸钠(MAS)的共聚物。

表 1

| 实验号     | 共聚合物组成(%)    | 纺丝性 | 交联氮的增加量(%) | 水解-COOX(mmol/g) | 吸湿率(%) | 水溶胀性(%) |
|---------|--------------|-----|------------|-----------------|--------|---------|
| 1(参考例)  | AN=100       | ○   | 0.4        | 0.4             | 7      | 43      |
| 2(参考例)  | AN/MA=99/1   | ○   | 0.4        | 0.4             | 7      | 45      |
| 3(参考例)  | AN/MA=97/3   | ○   | 0.3        | 0.5             | 9      | 52      |
| 4(参考例)  | AN/MA=95/5   | ○   | 0.3        | 0.5             | 9      | 48      |
| 5(参考例)  | AN/MA=90/10  | ○   | 0.4        | 0.5             | 9      | 60      |
| 6(参考例)  | AN/VAc=99/1  | ○   | 0.3        | 0.4             | 9      | 40      |
| 7(参考例)  | AN/VAc=97/3  | ○   | 0.3        | 0.5             | 10     | 62      |
| 8(参考例)  | AN/VAc=95/5  | ○   | 0.3        | 0.5             | 10     | 78      |
| 9(参考例)  | AN/VAc=90/10 | ○   | 0.3        | 0.6             | 13     | 79      |
| 10(参考例) | AN/AAm=99/1  | ○   | 0.2        | 0.4             | 9      | 108     |
| 11(参考例) | AN/AAm=97/3  | ○   | 0.2        | 0.5             | 11     | 114     |
| 12(参考例) | AN/AAm=95/5  | ○   | 0.2        | 0.6             | 13     | 160     |
| 13(参考例) | AN/AAm=93/7  | ×   | -          | -               | -      | -       |
| 14(本发明) | AN/IA=99/1   | ○   | 0.7        | 0.9             | 20     | 38      |
| 15(本发明) | AN/IA=97/3   | ○   | 1.1        | 1.5             | 29     | 57      |
| 16(本发明) | AN/IA=95/5   | △   | 1.2        | 2.2             | 32     | 67      |
| 17(参考例) | AN/IA=93/7   | ×   | -          | -               | -      | -       |
| 18(本发明) | AN/AA=99/1   | ○   | 0.6        | 0.7             | 18     | 77      |
| 19(本发明) | AN/AA=97/3   | ○   | 0.9        | 1.1             | 22     | 88      |
| 20(本发明) | AN/AA=95/5   | ○   | 1.1        | 1.5             | 28     | 89      |
| 21(参考例) | AN/AA=93/7   | ×   | -          | -               | -      | -       |
| 22(本发明) | AN/MAA=99/1  | ○   | 0.7        | 0.9             | 21     | 76      |
| 23(本发明) | AN/MAA=97/3  | ○   | 0.9        | 1.3             | 25     | 84      |
| 24(本发明) | AN/MAA=95/5  | △   | 1.3        | 2.0             | 30     | 98      |
| 25(参考例) | AN/MAA=93/7  | ×   | -          | -               | -      | -       |
| 26(本发明) | AN/MAS=99/1  | ○   | 0.7        | 0.9             | 21     | 63      |
| 27(本发明) | AN/MAS=97/3  | ○   | 1.1        | 1.6             | 26     | 89      |
| 28(本发明) | AN/MAS=95/5  | △   | 1.3        | 2.2             | 34     | 96      |
| 29(参考例) | AN/MAS=93/7  | ×   | -          | -               | -      | -       |

注)纺丝性：良好○ > △ > × 不好

由表 1 可知，本发明的酸性共聚用单体的共聚物与 AN 均聚物及 AN 和中性共聚用单体的共聚物相比，交联反应(氮增加量)及水解反应(羧基量)可同时进行。

另外，实验号 13, 17, 21, 25, 29 的纺丝性、即凝固性差，不能形成丝。

#### 实施例 2

使用常用的湿式纺丝法得到共聚物组成为 AN/MA/MAS=90/8/2 所形成的 1.5d 的丙烯酸系纤维，纺丝性良好。

将该丙烯酸系纤维切成 51mm，在水合肼浓度一定( $\text{NH}_2\text{NH}_2=2\%$ )的情况下，在 98℃ 下改变处理时间而进行交联处理。另一方面，在处理时间一定(1 小时)，98℃ 改变肼浓度而进行交联处理。

作为参考例，使用所述表 1 的实验号 5 的纤维。

将肼浓度一定情况下的处理时间和氮增加量的关系绘制成图，示于图 1。另外，将改变肼浓度的情况下的肼浓度和由交联反应的氮增加量的关系绘制成图，示于图 2。

由图 1 可知，用于得到一定的交联度(氮增加量)的本发明的时间和参考例相比，缩短一半以下。

由图 2 可知，用于得到一定的交联度(氮增加量)的本发明的处理浓度和参考例相比仅为其一半以下的浓度。

#### 实施例 3

利用湿式纺丝法得到共聚物组成为 AN/MA/IA=94/4.5/1.5 所形成的 1.5d 的丙烯酸纤维，纺丝性良好。

将干强度 = 8g/d、干延度=105 的丙烯酸系纤维在水合肼浓度 2%+碳酸钠 10% 的混合溶液(浴比 1:10)中，进行处理 98℃ × 1 小时，从而得到交联丙烯酸系吸湿性纤维。

得到的交联丙烯酸系吸湿性纤维的特性示于下述的表 2 中。

| 纤度   | 干强度    | 干延度  | 吸湿率  | 水溶胀性 |
|------|--------|------|------|------|
| 2.8d | 2.0g/d | 27 % | 25 % | 56 % |

如表 2 所示，本发明的交联丙烯酸吸湿性纤维的特性非常好。

#### 工业中的应用

利用本发明的制造方法，进行交联处理·水解处理而得到的交联丙烯酸系吸湿性纤维，与已有的不含酸性基、或者其含有量不足 1% 的纤维相比较，

---

能够减少使用的处理液的胨浓度，另外处理时间也大幅度地缩短。更加优选的是，交联处理后的处理液中的残存的胨浓度非常低，不需要废水的中和处理或者只用极少量的中和剂处理就可以。

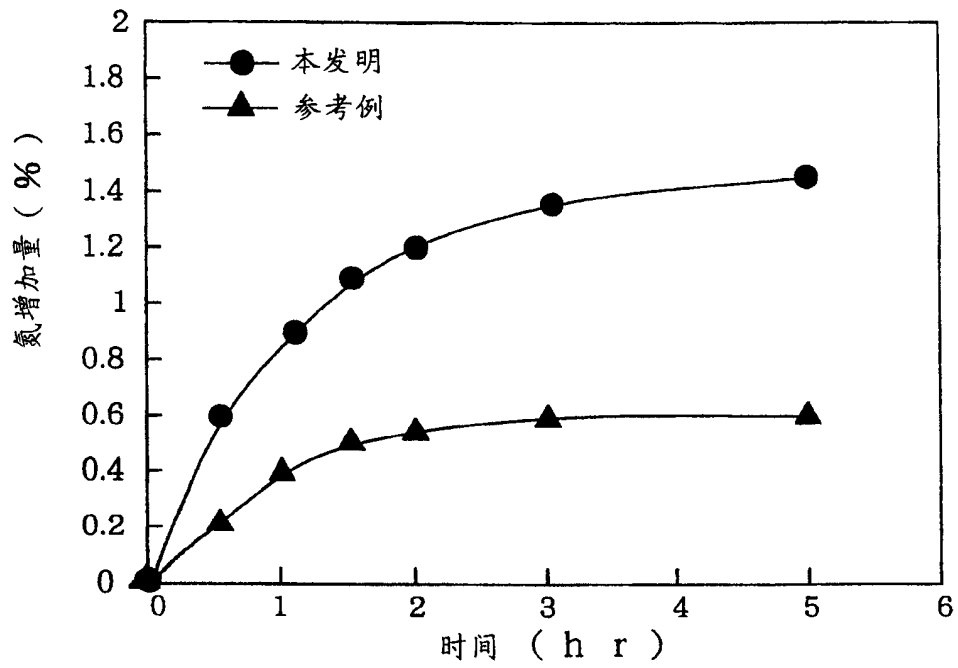


图 1

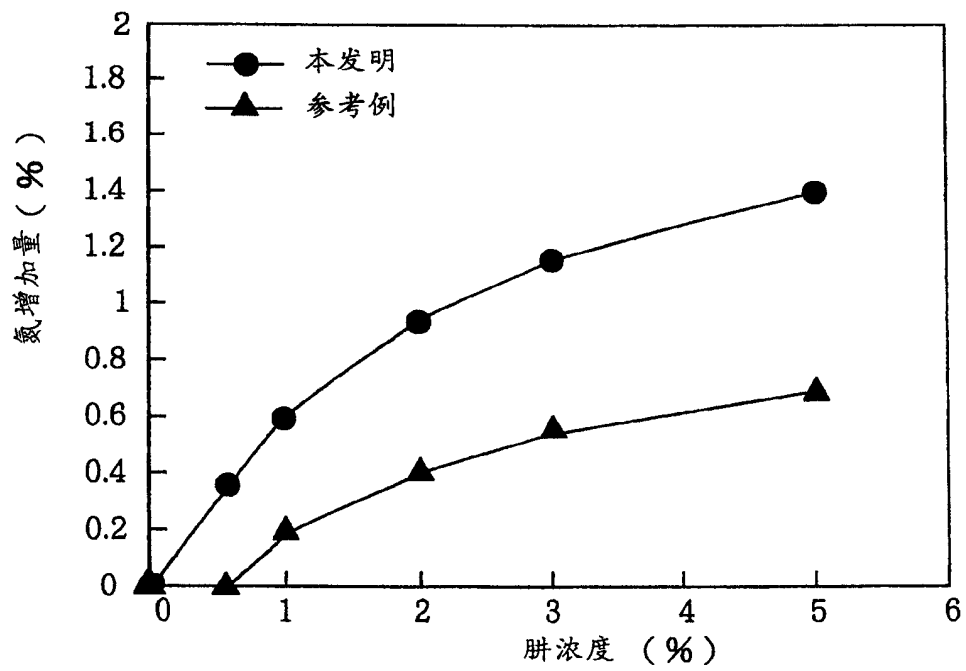


图 2