

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

D06M 15/03 (2006.01)

D06M 101/28 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410032593.6

[45] 授权公告日 2006年9月20日

[11] 授权公告号 CN 1276147C

[22] 申请日 1997.8.6

[21] 申请号 200410032593.6

分案原申请号 97198782.3

[30] 优先权

[32] 1996.9.17 [33] JP [31] 245136/1996

[32] 1996.9.17 [33] JP [31] 245137/1996

[32] 1996.11.11 [33] JP [31] 299099/1996

[32] 1997.7.4 [33] JP [31] 179863/1997

[71] 专利权人 三菱丽阳株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 大西宏明 西原良浩 细川宏
大石清三 岩本昌子 藤井泰行
伊藤元 大须贺直人
加里·J·卡彭
查尔斯·W·艾默森

审查员 高德洪

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 陈 昕

权利要求书 1 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

含脱乙酰壳多糖的丙烯腈系纤维的制备方法

[57] 摘要

一种用于制备含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维的方法，其中包括以下步骤：将丙烯腈聚合物溶液进行湿纺，得到水溶胀丙烯腈系纤维；将水溶胀丙烯腈系纤维纱线浸渍在脱乙酰壳多糖酸性水溶液中；然后干燥致密处理包含脱乙酰壳多糖的水溶胀丙烯腈系纤维。

1. 一种用于制备含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维的方法，其中包括以下步骤：

将丙烯腈聚合物溶液进行湿纺，得到水溶胀丙烯腈系纤维；

将水溶胀丙烯腈系纤维纱线浸渍在脱乙酰壳多糖酸性水溶液中；然后干燥致密处理包含脱乙酰壳多糖的水溶胀丙烯腈系纤维。

2. 根据权利要求1的制备含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维的方法，其中所述水溶胀丙烯腈系纤维纱线的膨胀度为30-200%。

含脱乙酰壳多糖的丙烯腈系纤维的制备方法

本申请是原发明名称为“含脱乙酰壳多糖的丙烯腈系纤维及其制备方法”的中国专利申请 97198732.3 号的分案申请、原案国际申请日 1997 年 8 月 6 日、国际申请号 PCT/JP97/02725。

本发明涉及抗菌丙烯腈系纤维的制备方法，所述纤维对人体和环境没有不良影响，可用作服装、美术品、内饰品和材质。

抗菌纤维最近已广泛用作儿童和老人的服装和纤维制品以抑制各种细菌的生长，这样可防止产生令人不愉快的气味。根据消费者对健康和舒适的强烈要求，抗菌纤维目前已作为大众消费品而广泛上市。

这些抗菌纤维使用各种抗菌剂，而且可根据用途改变抗菌剂在纤维制品中的加入方式。例如，作为抗菌剂，它们已在以下公开文件中为人所知：一项使用包含银-沸石体系的无机金属物质的技术（日本专利公开 No5-272008，等）；一种加入铜化合物或金属，如铜和锌的细粉的方法（日本专利公开 No115440/80，等）；一种使用季铵盐衍生物的方法（日本专利公开 No130371/84）；一种使用卤代二烯丙基脒化合物，如三氯 N-碳酰苯胺的方法（日本专利公开 No259169/90）；以及，使用其它化合物，如噻苯达唑型化合物（日本专利公开 No616/86）、苯酚型化合物（日本专利公开 No252713/85，等）、和脂肪酸酯化合物（日本专利公开 No6173/88，等）的方法。

但有这样一个问题，当通过加入银或铜化合物而得到的纤维在进行漂白处理时，它由于银和铜化合物的分解而失去抗菌活性。如果某些纤维是通过加入有机化合物而得到的，同样也存在问题：抗菌剂由于后处理，如染色和软化而被除去，因此失去抗菌活性，进而在包括后处理和丢弃在内的常见使用条件下，不可避免地形成有害物质。

在这种情况下，可赋予天然抗菌剂以功能特性的试剂最近已引起人们极大的兴趣。例如，已有考虑，从 Aomori 柏和台湾桧中提取的扁柏酚具有抗菌、杀真菌和防蛀等性能，而作为得自甲壳纲的天然多糖（壳多糖）的脱乙酰化产物，脱乙酰壳多糖具有各种功能，如抗菌/除臭、有效抑制 MRSA 的生长、高防潮性、以及抑制和改善特应性皮炎。人们已知，

当这些试剂通过加入纤维而用于服装时，可以产生一种令人愉快的感觉。

例如，作为一种将脱乙酰壳多糖粘附于丙烯腈系纤维的方法，已知下列方法：使用粘合剂的方法，将脱乙酰壳多糖细粉加入纺丝储备溶液中的方法，以及用脱乙酰壳多糖的酸性溶液处理纤维的方法。然而，当使用粘合剂将脱乙酰壳多糖粘附于纤维时，该粘合剂可通过脱乙酰壳多糖的内聚作用而引起内聚固化。另外，如果想要赋予脱乙酰壳多糖以特殊功能，则由于粘合剂量的局限而使其耐洗性变差。即便将脱乙酰壳多糖研磨成细粉，均匀分散在丙烯腈聚合物溶液中，然后通过公众已知的方法进行纺丝，也难以得到高产率，因为纺丝头中纺丝孔发生挂料。

还有，如果含脱乙酰壳多糖的丙烯腈系纤维是通过将丙烯腈系纤维浸渍在脱乙酰壳多糖酸性溶液中，然后在碱浴中中和该丙烯腈系纤维，由此使脱乙酰壳多糖沉积在纤维表面上而得到的，那么其抗菌活性则由于后处理如染色和软化、以及洗涤而失去。

在这种情况下，一般认为，目前仍不令人满意地使用脱乙酰壳多糖来产生抗菌/除臭功能、保持该效果、以及保持纤维的特有性能，如手感。

本发明的一个目的是提供含脱乙酰壳多糖的丙烯腈系纤维，它对各种细菌都有效，并能够避免纤维制品由于后处理，如纤维的染色、漂白和软化，以及在常见使用条件下的处理，如洗涤和熨烫而降低其抗菌/除臭活性，而且它在从生产到丢弃的整个过程中不会产生有害物质；及其制备方法。

本发明涉及含脱乙酰壳多糖的丙烯腈系纤维，其脱乙酰壳多糖总含量为 0.05-2%(重量)，且可提取脱乙酰壳多糖的含量不低于 0.03%(重量)直至小于脱乙酰壳多糖总含量。

本发明还涉及脱乙酰壳多糖总含量为 0.05-2%(重量)的含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维，其中脱乙酰壳多糖以细颗粒状分散在纤维中，且细颗粒在其横截面上的等效圆平均直径为 1-100 纳米。

本发明还涉及脱乙酰壳多糖总含量为 0.05-2%(重量)且季铵盐含量超过脱乙酰壳多糖总含量直至不超过 3%(重量)的含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维。

用于本发明的丙烯腈系纤维可通过将丙烯腈聚合物纺丝而得到，所述丙烯腈聚合物通过（共）聚合作为主要组分的丙烯腈和能够与丙烯腈聚合的不饱和单体而得到。当丙烯腈单元在丙烯腈聚合物中的含量低于50%（重量）时，不仅作为丙烯腈系纤维特征的染色透明性和显色性能遭到破坏，而且包括热性能在内的其它物理性能也遭到破坏。因此，丙烯腈单元的含量通常不低于50%（重量）。

能够与丙烯腈聚合的不饱和单体的例子包括：丙烯酸、甲基丙烯酸、或其烷基酯、乙酸乙烯酯、丙烯酰胺、氯乙烯、1,1-二氯乙烯或类似物。为此，可以使用离子不饱和单体，如乙烯基苯磺酸钠、甲基烯丙基磺酸钠、烯丙基磺酸钠、丙烯酰胺甲基丙磺酸钠、对-钠磺基苯基·甲基烯丙基醚、或类似物。

用于本发明的脱乙酰壳多糖包括通过加热壳多糖，由此脱乙酰化壳多糖而得到的碱性多糖，所述壳多糖通过用浓碱从甲壳纲，如蟹和对虾的由表皮构成的外骨骼中去除碳酸钙和蛋白质而得到。

本发明的含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维在其丙烯腈系纤维的表面或内部含有脱乙酰壳多糖。

按照本发明的含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维的第一方面，脱乙酰壳多糖的总含量为0.05-2%（重量），且可提取脱乙酰壳多糖的含量不低于0.03%（重量）。

“脱乙酰壳多糖总含量”是指存在于纤维中的脱乙酰壳多糖总量，以及通过将含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维溶解在溶剂中，然后测定脱乙酰壳多糖的量而得到的数值。

“可提取脱乙酰壳多糖的含量”是指通过测定脱乙酰壳多糖的量而得到的数值，其中含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维可在沸腾的酸中进行提取。这种可提取脱乙酰壳多糖因其与丙烯腈聚合物的弱相互作用而轻度键接。因此，一般认为，这种可提取脱乙酰壳多糖相对存在于纤维的表面处。

本发明人假设，起始抗菌活性是由可提取脱乙酰壳多糖产生的。他们还假设，在所有脱乙酰壳多糖中，不能提取的脱乙酰壳多糖耐性优异，

因为它不易洗脱，且即便通过洗涤也不易去除，但所述脱乙酰壳多糖可随着时间的流逝而迁移到纤维表面，由此产生长期抗菌活性。即，在本发明中，脱乙酰壳多糖存在这两种形态，这使得可同时产生起始抗菌活性和耐性。

当脱乙酰壳多糖的总含量低于 0.05%(重量)时，起始抗菌活性和耐性不够。另一方面，当脱乙酰壳多糖的总含量超过 2%(重量)时，不仅不能提高活性，而且会由于脱乙酰壳多糖在纺丝步骤中的减少出现这样的问题，如纤维的可染性变差或可加工性变差。尤其为了保持作为丙烯腈系纤维一个优点的显色透明性，脱乙酰壳多糖的含量特别优选为 0.05-1%(重量)。

还有，当可提取脱乙酰壳多糖的含量低于 0.03%(重量)时，起始抗菌活性有时不够，因此优选不低于 0.03%(重量)。当可提取脱乙酰壳多糖的含量与脱乙酰壳多糖总含量相同时，不能产生长期抗菌活性，因此，它至少要小于脱乙酰壳多糖总含量。特别优选的是，脱乙酰壳多糖总含量与可提取脱乙酰壳多糖含量间的差值为 0.03-0.8%(重量)。当该差值低于 0.03%(重量)时，耐性往往不够。另一方面，如果该差值超过 0.8%(重量)，那么脱乙酰壳多糖在表面上的量就会降低，因此，起始抗菌活性常常不够。

按照本发明的含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维的第二方面，脱乙酰壳多糖的总含量为 0.05-2%(重量)，同时，脱乙酰壳多糖以细颗粒态分散在纤维中，且细颗粒在其横截面上的等效圆平均直径为 1-100 纳米。

当脱乙酰壳多糖以粗颗粒态进行分散时，脱乙酰壳多糖用于产生预期抗菌活性的表面积太小，导致效果较弱。还有，抗菌活性的耐性会由于后处理如漂白和染色、以及洗涤而被破坏，但减弱程度取决于脱乙酰壳多糖分散颗粒的尺寸。即，如果颗粒较大，那么由于颗粒作为一个整体进行溶解和分散，因此减弱程度相对较高。所以，脱乙酰壳多糖优选以尽可能小的颗粒进行分散。

从本发明人的研究中可以看出，脱乙酰壳多糖优选以细颗粒态分散在纤维中，且细颗粒在其横截面上的等效圆平均直径为 1-100 纳米。术

语“脱乙酰壳多糖以细颗粒态进行分散”是指，在观察纤维横截面时，可以看到脱乙酰壳多糖的细颗粒均匀分布在该横截面上，这表明脱乙酰壳多糖已经以细颗粒态均匀分散到纤维内部。

可这样评估这种分散态：用四氧化钒将纤维染色，将纤维切成厚度约 80 纳米的横截面超薄的片材，然后使用图像分析仪（Luzex III 型，由 Nireko Co., Ltd. 制造），分析通过使用透射式电子显微镜（JEM-100CX 型，由 Nippon Denshi Co., Ltd. 制造）而得到的脱乙酰壳多糖分布图。

上述等效圆平均直径是表示分散细颗粒尺寸的一种指数，它表示在各个分散细颗粒的图像中，对应于所占面积的圆的直径。细颗粒的尺寸优选均匀的。即，颗粒尺寸上的差异是指，脱乙酰壳多糖细颗粒处于聚集态，且其分散度不够。因此，等效圆平均直径的标准偏差越小越好。测量是针对任意选取的 100-200 个脱乙酰壳多糖细颗粒进行的。所测细颗粒的数目优选不少于 100。即便该数目超过 200，实际上也不会产生任何影响而且数据处理变得复杂，因此这是不实用的。因此，该数值的有效范围为 100-200。

当等效圆平均直径大于 100 纳米时，有时不能实现本发明的目的。另一方面，当等效圆平均直径小于 1 纳米时，颗粒容易溶解，这样往往破坏了耐性。

等效圆平均直径的标准偏差优选不超过 100 纳米。当等效圆平均直径的标准偏差超过 100 纳米时，存在少量明显较大的颗粒，因此，抗菌活性的产生和耐性有时遭到破坏。另一方面，当标准偏差不超过 100 纳米时，颗粒直径如此均匀以致于本发明的目的得到完全实现，而阻碍实现本发明目的的大颗粒并不存在。

还有，从利用脱乙酰壳多糖的角度出发，脱乙酰壳多糖的分散细颗粒优选在没有聚集的情况下进行分散。

也就是说，在纤维横截面中，通过以下等式（数值公式 1）得到的脱乙酰壳多糖细颗粒的形状因子 SF 平均值为 100-300，且其标准偏差不超过 150。

$$SF = ML^2 \times \pi \times 100 / (4 \times A) \quad (\text{数值公式 1})$$

(其中 ML 表示纤维横截面中的脱乙酰壳多糖细颗粒的最大长度, 而 A 表示纤维横截面中的脱乙酰壳多糖细颗粒的面积)。

作为一种指数, 该形状因子 SF 在理想圆时表示 100。在 100-300 范围内的 SF 平均值表示在图像上颗粒基本上以圆形进行分散, 因此, 实际上是以球形而不是以聚集态进行分散。还有, 当偏差不超过 150 时, 颗粒具有基本均匀的形状。另一方面, 当偏差超过 150 时, 存在少量聚集颗粒, 所以难以实现本发明目的。这时, 测量还是针对任意选取的 100-200 个脱乙酰壳多糖细颗粒进行的。

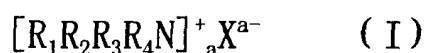
在本发明中, 更优选同时满足第一和第二方面。

按照本发明的含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维的第三方面, 除了脱乙酰壳多糖, 纤维中还含有季铵盐。令人惊奇的是, 通过这种结构, 因含脱乙酰壳多糖而产生的柔软性得以持久。即, 在这方面, 所含脱乙酰壳多糖的量为 0.05-2%(重量), 且所含季铵盐的量要大于脱乙酰壳多糖含量直至不超过 3%(重量)。

当季铵盐的含量小于脱乙酰壳多糖含量时, 柔软性变差, 同时也降低了某些效果, 比如, 在浸渍于脱乙酰壳多糖与季铵盐的混合溶液的步骤中, 脱乙酰壳多糖的稳定分散作用; 以及在进行干燥致密处理时, 对纤维挂料的抑制作用。另一方面, 当该含量超过 3%(重量)时, 由于季铵盐在纺丝步骤中的减少而引起可染性变差或可加工性变差。

与季铵盐结合使用脱乙酰壳多糖的一个优点是, 在浸渍于脱乙酰壳多糖与季铵盐的混合溶液的步骤中, 脱乙酰壳多糖的稳定分散作用; 而且可在干燥致密步骤中抑制纤维的挂料。

为了保持脱乙酰壳多糖即便经受后处理如染色和漂白、和洗涤等处理时的抗菌活性, 特别是在生产步骤中稳定分散脱乙酰壳多糖, 优选使用由通式 (I) 表示的化合物作为季铵盐:



(其中 R_1 - R_4 独立地表示具有 1-18 个碳原子的可选取代烷基; X 表示卤素离子、有机酸阴离子或含氧酸离子; 且 “a” 表示 X 的化合价)。

有机酸阴离子包括, 例如, 羧酸根离子、磷酸根离子、硫酸根离子、

磷酸根离子和磷酸根离子。如果阴离子为二价或多价，其一部分可进行酯化。其中，特别优选羧酸根和磺酸根。有机酸阴离子的使用是优选的，因为可在后处理，如纺丝步骤中防止生锈。含氧酸离子包括，例如，过氧酸根离子或类似离子。

X 为，例如，氯离子； C_2-C_8 脂族单羧酸根离子，如乙酸根离子和丙酸根离子； C_3-C_8 脂族二羧酸根离子，如琥珀酸根离子和己二酸根离子； C_1-C_{12} 烷基磺酸根离子，如甲磺酸根离子和乙磺酸根离子；芳磺酸根离子，如苯磺酸根离子；和取代 C_2-C_{18} 羧酸根离子，如羟乙酸根离子、酒石酸根离子和葡萄糖酸根离子。

作为 R_1-R_4 的取代基，优选羟基和 C_1-C_{20} 烷羰基氨基。

作为 R_1-R_4 ，例如特别优选 C_1-C_{18} 未取代烷基、羟基取代的 C_1-C_8 烷基、和 C_1-C_{20} 烷羰基氨基取代的 C_1-C_8 烷基。

作为季铵盐，优选使用，例如，二癸基二甲基氯化铵、二羟乙基癸基乙基氯化铵、N-羟乙基 N,N-二甲基 N-硬脂酰胺乙基乙磺酸铵、二(二癸基二甲基)己二酸铵和二癸基二甲基葡萄糖酸铵。

即使在沸水中处理 30 分钟以去除工艺润滑剂，包含季铵盐以及脱乙酰壳多糖的含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维也可保持纤维间的低静电摩擦系数。这意味着，纤维间静电摩擦系数即使在洗涤该纤维制品之后也较小，且可保持其柔软性。如果所用纤维在纤维成品中的比例不小于 70%(重量)，那么可减少常用于整理步骤的织物柔软剂的量。

在本发明中，第三方面可与第一或第二方面结合使用。另外，第三方面也可同时与第一和第二方面结合使用。

本发明的含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维可单独或与其它纤维结合使用，这使其可用作纺纱、织布和无纺织物。如果与其它纤维结合使用，含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维优选以不小于 20%(重量)的比例进行混合以产生抗菌活性。为了同时产生抗菌活性和柔软性，其中含有季铵盐和脱乙酰壳多糖的含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维优选以不小于 70%(重量)的比例进行混合。与本发明含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维混合使用的纤维可根据用途来选择且无特别局限，其例子包括已知纤维，如常用丙烯腈系

纤维、棉纤维、人造纤维、羊毛纤维、麻类纤维、丝纤维和聚酯纤维。

以下将描述用于制备本发明含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维的方法。

本发明方法的第一方面包括以下步骤：将丙烯腈聚合物溶液进行湿纺，得到水溶胀丙烯腈系纤维；将水溶胀丙烯腈系纤维纱线浸渍在脱乙酰壳多糖酸性水溶液中；然后干燥致密处理包含脱乙酰壳多糖的水溶胀丙烯腈系纤维。

首先，为了进行丙烯腈聚合物溶液的湿纺，将丙烯腈聚合物的上述溶液由喷嘴喷射到凝固浴中，得到纤维。作为溶解丙烯腈聚合物的溶剂，可以使用常用于丙烯腈系纤维纺丝的那些溶剂。其例子包括有机溶剂，如二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺和二甲基亚砷；和无机物质如硝酸、硫氰酸钠和氯化锌的浓缩水溶液。考虑到形成丙烯腈系纤维纱线的微孔，优选有机溶剂，最优选二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺或二甲基亚砷。

在本发明中，纤维态纱线要经过洗涤以去除溶剂。如果必要，可在洗涤的同时或单独拉伸该纱线。在本发明方法的第一方面，需浸渍在脱乙酰壳多糖酸性水溶液中的纱线是水溶胀态的，而且可以是任何阶段的纱线，比如，纺丝后的凝固纱线，或拉伸后的拉伸纱线，只要该纱线处于干燥致密处理前的阶段。

脱乙酰壳多糖在酸的存在下溶解成盐。另一方面，由于微孔存在于水溶胀丙烯腈系纤维纱线中，因此纤维质地不紧密而柔软。因此，按照本发明，通过将水溶胀丙烯腈系纤维浸渍在脱乙酰壳多糖酸性水溶液中，脱乙酰壳多糖可渗透到纤维中。因此，按照该方法，容易控制脱乙酰壳多糖的表面和内部分布、以及脱乙酰壳多糖的颗粒直径，这样可防止在后处理中和使用条件下，如洗涤中去除脱乙酰壳多糖，以及脱乙酰壳多糖的抗菌/除臭活性的失活。

至于相对表示水溶胀态，即，微孔态和非完整质地的指数，可以使用水溶胀度。

水溶胀度的测量是这样进行的：首先离心处理水溶胀纤维以去除粘附于纤维表面或纤维间的水分，然后根据溶胀态重量与绝对干燥纤维重量间的差值，确定出渗透到纤维中的水量。

在本发明中，用于浸渍在脱乙酰壳多糖酸性水溶液中的丙烯腈系纤维的水溶胀度为 30-200%。通过将水溶胀度控制在 30% 以上，脱乙酰壳多糖可渗透到纤维纱线中，这样脱乙酰壳多糖就难以去除，因此其抗菌活度的耐性优异。通过将水溶胀度控制在 200% 以下，进入纱线中的水量就较少，这在制造工艺中是优选的。

在这些条件下，可以容易地制备出本发明第一方面的含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维，即，脱乙酰壳多糖总含量为 0.05-2%(重量)且可提取脱乙酰壳多糖含量不低于 0.03%(重量)直至脱乙酰壳多糖总含量的含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维。特别是，可以容易地将脱乙酰壳多糖总含量与可提取脱乙酰壳多糖含量间的差值控制在 0.03-0.8%(重量)。

通过控制，同样容易得到本发明第二方面的含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维，即，在纤维横截面上，细颗粒的等效圆平均直径为 1-100 纳米，尤其是，形状因子 SF 的平均值为 100-300 且其标准偏差不超过 150。

脱乙酰壳多糖在脱乙酰壳多糖酸性水溶液中的浓度不超过约 5%，这时脱乙酰壳多糖易于溶解，且通过适当变化，可使所加脱乙酰壳多糖达到预定量。对的酸的种类没有特别限制，但可优选使用盐酸、乙酸、乳酸和甲酸。为了避免设备腐蚀，酸的浓度优选低至脱乙酰壳多糖可溶解的范围内。

丙烯腈系纤维的浸渍时间和浸渍温度可适当变化，这样可得到预定的脱乙酰壳多糖含量、脱乙酰壳多糖的分散态和其它的所需物理性能。

如果必要，在浸渍于脱乙酰壳多糖酸性水溶液之后，可将丙烯腈系纤维浸渍在碱水溶液中进行中和。至于碱水溶液，比如，可使用氢氧化钠、碳酸氢钠或类似物的稀溶液。

为了避免后处理步骤中的各种问题，如干燥步骤中的挂料，可根据需要使用工艺润滑剂进行处理，即，将丙烯腈系纤维通过包含工艺润滑剂的溶液，所述工艺润滑剂包含表面活性剂，如聚氧化乙烯、氧化乙烯聚氧化丙烯嵌段聚醚或类似物。也可通过在同一溶液中包含脱乙酰壳多糖和工艺润滑剂，同时加入脱乙酰壳多糖和用工艺润滑剂进行处理。

然后，通过常规方法干燥致密处理丙烯腈系纤维，得到含脱乙酰壳

多糖的丙烯腈系纤维。

本发明的第二方面包括以下步骤：将丙烯腈聚合物溶液进行湿纺，得到水溶胀丙烯腈系纤维；将水溶胀丙烯腈系纤维纱线浸渍在脱乙酰壳多糖与季铵盐的混合溶液中，或者，在将该纱线浸渍在脱乙酰壳多糖酸性水溶液之后，将纱线浸渍在季铵盐溶液中；然后干燥致密处理该纱线。

按照与第一方面相同的步骤，将丙烯腈聚合物溶液进行湿纺，得到水溶胀丙烯腈系纤维。当将水溶胀丙烯腈系纤维浸渍在包含季铵盐的溶液中时，季铵盐也通过渗透到纤维中而加入，因此，可长期保持较低的纤维间静电摩擦系数，和抗菌活性。这时，水溶胀度优选为30-200%。

如果通过将水溶胀丙烯腈系纤维浸渍在脱乙酰壳多糖与季铵盐的混合溶液中使用脱乙酰壳多糖和季铵盐进行处理，那么这是有利的，因为步骤简单且脱乙酰壳多糖的稳定性得到提高。另一方面，如果通过在浸渍于脱乙酰壳多糖酸性水溶液之后，浸渍在季铵盐溶液中进行处理，那么这也是有利的，因为容易控制步骤而且可独立地控制脱乙酰壳多糖在纤维中的浸渍程度。

作为脱乙酰壳多糖酸性水溶液，可以使用与本发明第一方面所描述的同脱乙酰壳多糖酸性水溶液。脱乙酰壳多糖与季铵盐的混合溶液在同一溶液中同时包含脱乙酰壳多糖和季铵盐。通过适当变化脱乙酰壳多糖以及季铵盐的浓度，可使所加脱乙酰壳多糖或季铵盐达到预定量。

丙烯腈系纤维的浸渍时间和浸渍温度可适当变化，这样可得到预定的脱乙酰壳多糖或季铵盐的含量、脱乙酰壳多糖的分散态和其它的所需物理性能。

在这方面，可单独使用工艺润滑剂进行处理，但通过在季铵盐溶液中含有工艺润滑剂，也可同时进行季铵盐的粘附和使用工艺润滑剂进行处理。在干燥致密处理之前，优选通过向季铵盐溶液中加入工艺润滑剂来处理丙烯腈系纤维，这样柔软性明显更加持久。这时，也可同时进行脱乙酰壳多糖的粘附。

除了季铵盐，可以结合使用阳离子或非离子表面活性剂。

然后，按照与本发明第一方面的相同方式，干燥致密处理该丙烯腈

系纤维，由此得到含脱乙酰壳多糖的丙烯腈系纤维。

以下实施例进一步详细说明本发明。在实施例中，除非另有所指，所有“%”是以重量计的。

<丙烯腈系纤维纱线的水溶胀度的测量方法>

水溶胀度可通过使用以下公式，由 W1 和 W2 计算出来，其中 W1 是在干燥致密处理之前，于 1000G 的加速度下，从纺丝步骤所得纱线中去除水分后的丙烯腈系纤维纱线的重量；W2 是在 110℃ 下热空气干燥 3 小时后的重量。

$$(\text{水溶胀度}) = \{(W1-W2)/W2\} \times 100(\%)$$

<脱乙酰壳多糖总含量的测量方法，方法 A>

(1) 向 0.2 克重的丙烯腈系纤维中，加入 10 毫升的 70% 氯化锌溶液，溶解纤维。

(2) 加入 2 毫升二乙酰胺，然后放置该混合物 1 小时。

(3) 加入 1 毫升的 Ehrlich 试剂（对二甲氨基苯甲醛的 1% 乙醇溶液）

(4) 2 小时后，在 435 纳米波上，测量溶液（3）的吸收。

脱乙酰壳多糖浓度可由工作曲线测定，然后还原成在丙烯腈系纤维中的含量。

<可提取脱乙酰壳多糖含量的测量方法，方法 B>

(1) 将 5 克重的含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维浸渍在 100 毫升 6M 盐酸中，然后在沸水中加热 8 小时。

(2) 去除丙烯腈系纤维，然后在减压下将 25 毫升的可提取脱乙酰壳多糖的所得提取溶液浓缩至干燥。

(3) 将干燥物质溶解在 10 毫升的 10% 乙酸溶液。向该溶液中，加入 1 毫升的 Ehrlich 试剂（对二甲氨基苯甲醛的 1% 乙醇溶液），然后在 5℃ 下放置该混合溶液 12 小时。

(4) 在 435 纳米波长上，测量溶液（3）的吸收。

(5) 脱乙酰壳多糖浓度可由工作曲线测定，然后还原成在丙烯腈系纤维中的含量。

〈季铵盐含量的测量方法〉

将丙烯腈系纤维溶解在 DMSO-d₆ 中，使所得溶液的浓度为 4%，然后测量 ¹H-NMR。然后，根据衍生自丙烯腈聚合物的峰与衍生自季铵盐的峰的面积比，确定季铵盐在纤维中的含量。

〈聚合物的还原粘度〉

关于丙烯腈聚合物的还原粘度 $\eta_{\text{还原}}$ ，将丙烯腈聚合物溶解在二甲基甲酰胺中，使所得溶液的浓度为 0.5%，然后使用 Canon Fenske 粘度计来测定所得聚合物溶液的粘度。

〈抗菌活性的测定〉

按照由纤维制品新功能评估委员会（旧称：纤维制品卫生处理委员会）定义的测量细胞数的以下方法，测量在细胞数变化上的差异。

将样品布在 121℃ 下消毒 15 分钟，然后通过倾倒预定量的金黄色酿葡萄球菌的肉汤悬浮液进行接种。将样品布转移至密封容器中，然后在 37℃ 下培养 18 小时，测量成活细胞数。确定出成活细胞数与培养细胞数间的差值（= Log（成活细胞数）-Log（培养细胞数）），该样品与未处理样品间的差值可看作在细胞数变化上的差异。

作为有效抗菌活性的标准，在细胞数变化上的差值应该不小于 1.6。按照由该同一委员会定义的方法，进行洗涤。

〈纤维间的静电摩擦系数〉

纤维间的静电摩擦系数可通过使用雷达法纤维摩擦系数测量设备（由 Koa Shokai 制造）来进行测量。

实施例 1-7 和代表例 1-2

通过使用水分散液聚合法，制备出还原粘度为 1.96 的丙烯腈聚合物（丙烯腈与乙酸乙烯酯的重量比 = 93/7）。将该丙烯腈聚合物溶解在二甲基乙酰胺中，使所得溶液的共聚物浓度为 25%，由此得到一种纺丝储备溶液。

在 40℃ 下，在装有 30% 二甲基乙酰胺水溶液的凝固浴中，将这种纺丝储备溶液进行湿纺，然后拉伸 5 倍，同时在沸水中洗去溶剂。随后，将膨胀度为 80% 的拉伸纱线浸渍在脱乙酰壳多糖（Flownak C，由 Kyowa

Technos Co., Ltd 制造) 含量为 0.01-3%(重量)的乙酸水溶液中, 然后脱水, 使粘附水的含量与纤维重量的比率为 100%。然后, 在 150℃下, 使用热滚筒以干燥致密处理该拉伸纱线。

在 2.5 千克/厘米²的加压气流下, 将所得纱线经受松弛处理, 得到单纤维细度为 3 登尼尔的含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维。纤维中的脱乙酰壳多糖总含量和可提取脱乙酰壳多糖含量可通过使用上述方法来测定。没有出现脱乙酰壳多糖在加工溶液中的分离作用, 以及纤维在干燥致密处理步骤中的挂料。

以 1:50 的浴比(纤维:水), 将所得纤维在沸水中处理 30 分钟, 水洗, 空气干燥, 然后测量纤维间的静电摩擦系数。

将纤维切成 51 毫米长的片材, 制成纺纱。将 50 克纺纱、0.25 克染料 (Catilon Blue KGLH, 由 Hodogaya Kagaku Co., Ltd 制造)、1 克乙酸和 0.25 克乙酸钠加入 1000 克纯水中, 然后加热至 100℃。在该温度下保持 30 分钟, 然后水洗该纺丝, 脱水, 干燥。对于干燥后的纺丝, 通过视觉判断来评估其显色透明性, 同时, 评估洗涤前以及洗涤 10 次后的抗菌活性。测量和确定结果汇总于表 1。

对比例 3

按照实施例 1 中所描述的相同方式, 只是将含有 0.1% 脱乙酰壳多糖的乙酸水溶液喷洒到干燥致密化丙烯腈系纤维上, 而没有在脱乙酰壳多糖/乙酸溶液中进行浸渍, 然后在 150℃下使用滚筒进行干燥, 得到脱乙酰壳多糖总含量为 0.06% 且可提取脱乙酰壳多糖含量为 0.05% 的丙烯腈系纤维。将所得丙烯腈系纤维经受如实施例 1 中所描述的相同处理, 得到纺纱, 然后评估其抗菌活性。其结果也示于表 1。

实施例 8-11

通过使用水分散液聚合法, 将还原粘度为 1.85 的丙烯腈聚合物(丙烯腈与乙酸乙烯酯的重量比 = 93/7) 溶解在二甲基乙酰胺中, 使所得溶液的共聚物浓度为 25%, 由此得到一种纺丝储备溶液。

在每种凝固浴中, 分别使用这种纺丝储备溶液进行湿纺, 其中改变二甲基乙酰胺水溶液的浓度和温度, 然后将纱线拉伸 5 倍, 同时在沸水

中洗去溶剂。随后,将膨胀度为 100、60、40 或 130% 的拉伸纱线浸渍在脱乙酰壳多糖 (Flownak C, 由 Kyowa Technos Co., Ltd 制造) / 0.1% 乙酸的水浴液中,然后脱水,使粘附水的含量与纤维重量的比率为 100%。然后,在 150℃ 下,使用热滚筒以干燥致密处理该拉伸纱线。

将所得丙烯腈系纤维经受如实施例 1 中所描述的同种处理,得到各种纺纱,然后评估其抗菌活性。其结果也示于表 1。

对比例 4-5

在装有 30% 二甲基乙酰胺水溶液的凝固浴中,将其浓度被调至 28% 或 18% 的该纺丝储备溶液进行湿纺,然后将纱线拉伸 5 倍,同时在沸水中洗去溶剂。随后,将膨胀度为 250% (对比例 4) 或 20% (对比例 5) 的拉伸纱线经受如实施例 8 中所描述的同种处理,得到纺纱,然后评估其抗菌活性。其结果也示于表 1。

实施例 12

通过使用水分散液聚合法,制备出还原粘度为 1.96 的丙烯腈聚合物 (丙烯腈与乙酸乙烯酯的重量比 = 93/7)。将该丙烯腈聚合物溶解在二甲基乙酰胺中,使所得溶液的共聚物浓度为 25%,由此得到一种纺丝储备溶液。

在 40℃ 下,在装有 30% 二甲基乙酰胺水溶液的凝固浴中,将这种纺丝储备溶液进行湿纺,然后拉伸 5 倍,同时在沸水中洗去溶剂。随后,将膨胀度为 80% 的拉伸纱线浸渍在含有 0.1% 脱乙酰壳多糖 (Flownak C, 由 Kyowa Technos Co., Ltd 制造)、0.05% 乙酸、0.35% 二癸基二甲基氯化胺 (作为季铵盐)、和 0.3% 表面活性剂聚氧化乙烯 (聚合度: 200) (作为工艺润滑剂) 的凝固浴中,然后脱水,使粘附水的含量与纤维重量的比率为 100%。然后,在 150℃ 下,使用热滚筒以干燥致密处理该拉伸纱线。

在 2.5 千克/厘米² 的加压气流下,将所得纱线经受松弛处理,得到单纤维细度为 3 登尼尔的含脱乙酰壳多糖丙烯腈系纤维。使用上述方法测定纤维中的脱乙酰壳多糖总含量和季铵盐含量。结果,它们分别为 0.08% 和 0.33%。没有出现脱乙酰壳多糖在加工溶液中的分离作用,以及纤

纤维在干燥致密处理步骤中的挂料。

以 1:50 的浴比 (纤维:水), 将所得纤维在沸水中处理, 水洗, 空气干燥, 然后测量纤维间的静电摩擦系数。其结果为 0.285。

将纤维切成 51 毫米长的片材, 制成纺纱。将 50 克纺纱、0.25 克染料 (Catilon Blue KGLH, 由 Hodogaya Kagaku Co., Ltd 制造)、1 克乙酸和 0.25 克乙酸钠加入 1000 克纯水中, 然后加热至 100℃。在该温度下保持 30 分钟, 然后水洗该纺丝, 脱水, 干燥。对于干燥后的纺丝, 通过视觉判断来评估其显色透明性, 同时, 评估洗涤前以及洗涤 10 次后的抗菌活性。测量和确定结果汇总于表 2。

实施例 13-15 和对比例 6-8

按照实施例 12 中所描述的不同方式, 只是逐步改变凝固浴中的脱乙酰壳多糖浓度、乙酸浓度、和表面活性剂浓度, 以及在浸渍于脱乙酰壳多糖酸性水溶液之后的粘附水的含量, 得到具有不同的脱乙酰壳多糖含量和二癸基二甲基氯化胺含量的丙烯腈系纤维。没有出现脱乙酰壳多糖在加工溶液中的分离作用, 以及纤维在干燥致密处理步骤中的挂料。按照如实施例 12 所描述的不同方式, 测量纤维间的静电摩擦系数, 评估抗菌活性。其结果示于表 2。

关于脱乙酰壳多糖含量为 2.4% 且二癸基二甲基氯化胺含量为 2.88% 的人造纤维 (对比例 7)、和脱乙酰壳多糖含量为 0.4% 且二癸基二甲基氯化胺含量为 3.25% 的人造纤维 (对比例 8), 由于粘附于纺丝/干燥滚筒和纺丝步骤的脱乙酰壳多糖的量较大, 因此不能得到纺纱。

对比例 9

按照实施例 12 中所描述的不同方式, 只是将水溶胀丙烯腈系纤维浸渍在含有 0.2% 二甲基二癸基氯化胺和 0.2% 聚氧化乙烯 (作为工艺润滑剂) 而不含脱乙酰壳多糖的凝固浴中, 得到单纤维细度为 3 登尼尔的丙烯腈系纤维。按照如实施例 12 所描述的不同方式测得的纤维间静电摩擦系数为 0.455。

按照如实施例 1 所描述的不同方式, 由所得纤维制成着色纺纱, 染色之后, 评估其在洗涤前以及洗涤 10 次之后的抗菌活性。如表 2 所示,

没有产生抗菌活性。

实施例 16

通过混合 30% 得自实施例 12 的丙烯腈系纤维和 70% 棉，制成纺纱。在如实施例 1 的相同条件下，将所得纺纱进行阳离子染色，然后评估其在洗涤前以及洗涤 10 次之后的抗菌活性。其结果分别为 2.8 和 1.9。

实施例 17

按照实施例 12 中所描述的相同方式，只是将凝固浴中的季铵盐和表面活性剂分别变成浓度为 0.3% 的二羟乙基癸基乙基氯化铵和浓度为 0.3% 的聚氧化乙烯（聚合度：200），得到丙烯腈系纤维。脱乙酰壳多糖的含量为 0.09%，而二羟乙基癸基乙基氯化铵糖的含量为 0.29%。另外，纤维间静电摩擦系数为 0.320，洗涤前的抗菌活性为 2.8，或洗涤 10 次后为 2.2。

实施例 18

按照实施例 12 中所描述的相同方式，只是将凝固浴中的季铵盐和表面活性剂分别变成浓度为 0.4% 的 N-羟乙基 N,N-二甲基 N-硬脂酰胺乙基乙磺酸铵和浓度为 0.2% 的氧化乙烯-氧化丙烯嵌段聚醚（聚氧化乙烯/氧化丙烯 = 40/60，分子量：5000），得到丙烯腈系纤维。原棉中的脱乙酰壳多糖含量为 0.09%，且 N-羟乙基 N,N-二甲基 N-硬脂酰胺乙基乙磺酸铵的含量为 0.38%。另外，纤维间静电摩擦系数为 0.290，洗涤前的抗菌活性为 2.6，或洗涤 10 次后为 2.0。

实施例 19

按照实施例 12 中所描述的相同方式，只是将脱乙酰壳多糖（Flownak C，由 Kyowa Technos Co., Ltd 制造）、乙酸和二癸基二甲基氯化铵在凝固浴中的浓度分别调至 0.1%、0.05% 和 0.35%，同时为了使用工艺润滑剂进行处理，将氧化乙烯-氧化丙烯嵌段聚醚（聚氧化乙烯/氧化丙烯 = 40/60，分子量：5000）的浓度调至 0.2%，得到丙烯腈系纤维。原棉中的脱乙酰壳多糖含量为 0.09%，且所粘附的二癸基二甲基氯化铵含量为 0.32%。另外，纤维间静电摩擦系数为 0.295，洗涤前的抗菌活性为 5.0，或洗涤 10 次后为 4.8。

实施例 20-21

按照实施例 19 中所描述的不同方式，只是改变二癸基二甲基氯化铵的浓度，得到丙烯腈系纤维。结果示于表 2。

实施例 22

在实施例 12 中，水溶胀丙烯腈系纤维浸渍在脱乙酰壳多糖与季铵盐的混合溶液中；而在本实施例中，分别独立地在脱乙酰壳多糖的酸性水溶液中进行浸渍、和在季铵盐的溶液中进行浸渍。即，按照实施例 12 中所描述的不同方式，只是将丙烯腈系纤维浸渍在含有 0.1%脱乙酰壳多糖（Flownak C，由 Kyowa Technos Co., Ltd 制造）和 0.05%乙酸的浸渍浴中，然后浸渍在含有 0.35%二癸基二甲基氯化铵和 0.3%工艺润滑剂聚氧化乙烯（聚合度：200）的凝固浴中，得到丙烯腈系纤维。另外，评估纤维间静电摩擦系数和抗菌活性。结果示于表 2。

实施例 23-25 和对比例 10、11

按照实施例 22 中所描述的不同方式，只是逐步改变脱乙酰壳多糖溶液中的脱乙酰壳多糖浓度、和凝固浴中的二癸基二甲基氯化铵浓度，得到丙烯腈系纤维。另外，评估纤维间静电摩擦系数和抗菌活性。结果示于表 2。

关于脱乙酰壳多糖含量为 2.48% 且二癸基二甲基氯化胺含量为 2.96%的人造纤维（对比例 11），由于粘附于纺丝/干燥滚筒和纺丝步骤的脱乙酰壳多糖的量较大，因此不能得到纺纱。

实施例 26

通过混合 30%得自实施例 22 的丙烯腈系纤维和 70%棉，制成纺纱。在如实施例 1 的相同条件下，将所得纺纱进行阳离子染色，然后评估其在洗涤前以及洗涤 10 次之后的抗菌活性。其结果分别为 3.1 和 2.4。

实施例 27

按照实施例 22 中所描述的不同方式，只是将凝固浴中的季铵盐和表面活性剂分别变成浓度为 0.3%的二羟乙基癸基乙基氯化铵和浓度为 0.3%的聚氧化乙烯（聚合物：200），得到丙烯腈系纤维。纤维中的脱乙酰壳多糖含量为 0.1%，且二羟乙基癸基乙基氯化铵含量为 0.29%。另外，

纤维间静电摩擦系数为 0.334, 洗涤前的抗菌活性为 4.26, 或洗涤 10 次后为 3.5。

实施例 28

按照实施例 22 中所描述的不同方式, 只是将凝固浴中的季铵盐和表面活性剂分别变成浓度为 0.4% 的 N-羟乙基 N,N-二甲基 N-硬脂酰胺乙基乙磺酸铵和浓度为 0.2% 的氧化乙烯-氧化丙烯嵌段聚醚 (聚氧化乙烯/氧化丙烯 = 40/60, 分子量: 5000), 得到丙烯腈系纤维。纤维中的脱乙酰壳多糖含量为 0.1%, 且 N-羟乙基 N,N-二甲基 N-硬脂酰胺乙基乙磺酸铵的含量为 0.40%。另外, 纤维间静电摩擦系数为 0.298, 洗涤前的抗菌活性为 3.2, 或洗涤 10 次后为 2.3。

实施例 29

按照实施例 22 中所描述的不同方式, 只是将脱乙酰壳多糖 (Flownak C, 由 Kyowa Technos Co., Ltd 制造)、乙酸和二癸基二甲基氯化铵在凝固浴中的浓度分别调至 0.1%、0.05% 和 0.35%, 同时为了使用工艺润滑剂进行处理, 将氧化乙烯-氧化丙烯嵌段聚醚 (聚氧化乙烯/氧化丙烯 = 40/60, 分子量: 5000) 的浓度调至 0.2%, 得到丙烯腈系纤维。原棉中的脱乙酰壳多糖含量为 0.1%, 且二癸基二甲基氯化铵含量为 0.32%。另外, 纤维间静电摩擦系数为 0.295, 洗涤前的抗菌活性为 5.0, 或洗涤 10 次后为 4.8。

实施例 30

按照实施例 22 中所描述的不同方式, 只是将凝固浴中的季铵盐变成浓度为 0.4% 的二(二癸基二甲基)己二酸铵, 得到丙烯腈系纤维。纤维中的脱乙酰壳多糖含量为 0.1%, 且二(二癸基二甲基)己二酸铵含量为 0.39%。另外, 纤维间静电摩擦系数为 0.287, 洗涤前的抗菌活性为 4.8, 或洗涤 10 次后为 4.4。

实施例 31

按照实施例 22 中所描述的不同方式, 只是将凝固浴中的季铵盐变成浓度为 0.5% 的二癸基二甲基葡萄糖酸铵, 得到丙烯腈系纤维。纤维中的脱乙酰壳多糖含量为 0.1%, 且二癸基二甲基葡萄糖酸铵含量为 0.47%。

另外，纤维间静电摩擦系数为 0.269，洗涤前的抗菌活性为 5.2，或洗涤 10 次后为 4.5。

表1

	制备条件	脱乙酰壳多糖含量				脱乙酰壳多糖在纤维横截面中的分散态						细胞数变化上的差异		纤维间摩擦系数	染色透明性
		膨胀度 %	脱乙酰壳多糖总含量 (A) %	可提取脱乙酰壳多糖含量 (B) %	A-B %	测量数	平均直径 nm	σ mm	SF	σ	洗涤前	洗涤十次后			
对比例1	80	0.03	0.01	0.02	120	1.7	2.3	200	68	0.8	0.7	0.385	好		
实施例1	80	0.06	0.03	0.03	100	2.9	2.1	230	80	1.8	1.7	0.33	好		
实施例2	80	0.1	0.03	0.07	100	5.4	3.7	270	95	2	1.9	0.31	好		
实施例3	80	0.2	0.06	0.14	100	7.4	4	280	100	5.4	5.2	0.29	好		
实施例4	80	0.3	0.1	0.2	100	10.6	4.8	250	130	5.4	5.2	0.28	好		
实施例5	80	0.9	0.5	0.4	100	26.8	10.4	270	120	5.5	5.3	0.27	好		
实施例6	80	1.0	0.6	0.4	100	30.1	12.7	280	110	5.4	5.4	0.255	好		
实施例7	80	1.5	0.9	0.6	100	45.9	25.9	260	50	5.4	5.4	0.26	好		
对比例2	80	2.8	2	0.8	100	98.6	46.8	300	150	5.5	5.4	0.255	稍差		
对比例3	—	0.06	0.05	0.01	100	其中没有检测到脱乙酰壳多糖颗粒						1.7	0.7	0.34	好
实施例8	100	0.1	0.03	0.07	185	3.5	3.2	240	95	5.1	4.9	0.365	好		
实施例9	60	0.1	0.05	0.05	165	2.2	2	190	80	5.3	5.1	0.312	好		
实施例10	40	0.1	0.06	0.04	170	2	1.9	180	80	5.2	5	0.298	好		
实施例11	130	0.1	0.03	0.07	180	7.5	9.8	280	110	4.8	4.1	0.384	好		
对比例4	250	0.1	0.02	0.08	150	12.5	23.8	315	305	5.5	1.5	0.396	好		
对比例5	20	0.1	0.07	0.03	195	0.6	0.5	155	85	5.5	1.2	0.255	好		

σ :标准偏差

表2

	脱乙酰壳多糖含量			季铵盐 含量 %	纤维间 摩擦系数	细胞数变化上的差异		染色 透明性
	脱乙酰 壳多糖 总含量 (A) %	可提取脱乙酰 壳多糖含量 (B) %	A - B %			洗涤前	洗涤十 次后	
实施例12	0.09	0.05	0.04	0.33	0.285	5.1	4.8	◎
实施例13	0.25	0.17	0.08	0.42	0.275	5.4	5.2	◎
实施例14	1.0	0.65	0.35	1.05	0.260	5.5	5.2	◎
实施例15	1.6	1.00	0.6	1.67	0.265	5.5	5.3	○
实施例17	0.09	0.05	0.04	0.29	0.320	2.8	2.2	◎
实施例18	0.09	0.05	0.04	0.38	0.290	2.6	2.0	◎
实施例19	0.09	0.05	0.04	0.32	0.295	5.0	4.8	◎
实施例20	0.09	0.05	0.04	0.34	0.293	5.3	4.5	◎
实施例21	0.09	0.05	0.04	0.37	0.275	5.0	4.3	◎
实施例22	0.1	0.07	0.03	0.35	0.283	5.1	4.8	◎
实施例23	0.25	0.16	0.09	0.48	0.287	5.5	5.1	◎
实施例24	1.03	0.67	0.36	1.02	0.274	5.3	5.1	◎
实施例25	1.51	0.97	0.54	1.67	0.265	5.5	5.2	○
实施例27	0.1	0.06	0.04	0.29	0.334	4.2	3.5	◎
实施例28	0.1	0.06	0.04	0.40	0.298	3.2	2.3	◎
实施例29	0.1	0.06	0.04	0.32	0.295	5.0	4.8	◎
实施例30	0.1	0.06	0.04	0.39	0.287	4.8	4.4	◎
实施例31	0.1	0.06	0.04	0.47	0.269	5.2	4.5	◎
对比例6	0.04	0.02	0.02	0.31	0.380	2.2	1.2	◎
对比例7	2.4	1.38	1.02	2.88	0.375	× a)	× a)	× a)
对比例8	0.4	0.26	0.14	3.25	0.378	×	×	×
对比例9	0			0.25	0.455	2.8	0.9	◎
对比例10	0.06	0.04	0.02	0.29	0.388	4.1	3.5	◎
比较例11	2.48	1.44	1.04	2.96	0.367	×	×	×

(a) 在“细胞数变化上的差异”和“染色透明性”栏中的符号“x”是指，由于得不到纺纱而不能进行评估。

在“染色透明性”栏中的符号“○”和“○”分别指“优异”和“良好”。

按照本发明，即便经受后处理，如纤维的染色和漂白，以及纤维制品在常见使用条件下的处理，如洗涤和熨烫，所得丙烯腈系纤维的抗菌活性也不会遭到破坏。如果本发明纤维在产品纤维中的用量百分比不小于70%，那么可明显降低织物柔软剂在成品整理步骤中的用量，因为本发明纤维具有柔软性。按照本发明，上述纤维可有效地进行制备。