



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 104641025 B

(45)授权公告日 2018.03.23

(21)申请号 201380049056.X

(22)申请日 2013.09.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104641025 A

(43)申请公布日 2015.05.20

(30)优先权数据

2012-208759 2012.09.21 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.03.20

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/075037 2013.09.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/046087 JA 2014.03.27

(73)专利权人 株式会社钟化

地址 日本大阪府

(72)发明人 田中健

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 周欣 陈建全

(51)Int.Cl.

D01F 6/48(2006.01)

D01F 1/07(2006.01)

D01F 6/54(2006.01)

(56)对比文件

CN 102066625 A, 2011.05.18, 说明书第39-41, 52, 54, 59-60, 84, 94-97段.

JP 2005082668 A, 2005.03.31, 权利要求、说明书第26段、实施例7-10.

W0 2006008958 A1, 2006.01.26, 权利要求、说明书第13, 15段、实施例1-12.

审查员 赵晓娣

权利要求书1页 说明书15页

(54)发明名称

含卤素阻燃纤维及其制造方法以及使用其的阻燃纤维制品

(57)摘要

本发明提供能够将无须添加担心对环境、人体的影响的锑化合物的含卤素纤维高度阻燃化的含卤素阻燃纤维与其制造方法及使用其的阻燃纤维制品。本发明的含卤素阻燃纤维包含：含有17~70质量份的卤素的含卤素的聚合物100质量份、和1.3~20质量份钼化合物，所述钼化合物的以中值径表示的平均粒径为10nm以上且低于600nm。本发明的阻燃纤维制品含有含卤素阻燃纤维。本发明的制造方法包含将组合物纺丝的工序，所述组合物包含：含有17~70质量份的卤素的含卤素的聚合物100质量份、和1.3~20质量份钼化合物，在所述纺丝中使用的组合物中，钼化合物的以中值径表示的平均粒径为10nm以上且低于600nm。

1. 一种含卤素阻燃纤维, 其特征在于, 包含: 在100质量份聚合物中含有17~70质量份的卤素的含卤素的聚合物100质量份、和1.3~20质量份钼化合物,

所述含卤素的聚合物是将含有丙烯腈30~70质量份、含卤素的亚乙烯基单体和/或含卤素的乙烯基单体30~70质量份、以及能够与它们共聚的乙烯基单体0~10质量份的总量为100质量份的单体组合物聚合而得的聚合物,

所述钼化合物是选自氧化钼、钼酸铵、担载在无机充填剂上的氧化钼、以及担载在无机充填剂上的钼酸铵中的一种以上的化合物,

所述钼化合物的以中值径表示的平均粒径为100nm以上且低于300nm,

在基于ISO 15025:2000的Procedure A的燃烧试验方法中, 评价用布帛没有熔融且平均续燃时间为0秒。

2. 根据权利要求1所述的含卤素阻燃纤维, 其中, 所述含卤素的聚合物是将含有丙烯腈30~70质量份、含卤素的亚乙烯基单体30~70质量份、以及能够与它们共聚的乙烯基单体0~10质量份的总量为100质量份的单体组合物聚合而得的聚合物。

3. 根据权利要求1或2所述的含卤素阻燃纤维, 其中, 所述无机充填剂包含滑石和/或者碳酸钙。

4. 一种含卤素阻燃纤维的制造方法, 其特征在于, 是权利要求1~3中任一项所述的含卤素阻燃纤维的制造方法,

包含将组合物纺丝的工序, 所述组合物包含: 在100质量份聚合物中含有17~70质量份的卤素的含卤素的聚合物100质量份、和1.3~20质量份钼化合物,

所述含卤素的聚合物是将含有丙烯腈30~70质量份、含卤素的亚乙烯基单体和/或含卤素的乙烯基单体30~70质量份、以及能够与它们共聚的乙烯基单体0~10质量份的总量为100质量份的单体组合物聚合而得的聚合物,

所述钼化合物是选自氧化钼、钼酸铵、担载在无机充填剂上的氧化钼、以及担载在无机充填剂上的钼酸铵中的一种以上的化合物,

在所述纺丝中使用的组合物中, 钼化合物的以中值径表示的平均粒径为100nm以上且低于300nm。

5. 一种阻燃纤维制品, 其特征在于, 含有权利要求1~3中任一项所述的含卤素阻燃纤维。

6. 根据权利要求5所述的阻燃纤维制品, 其特征在于, 含有:

所述含卤素阻燃纤维10质量%以上,

选自天然纤维、再生纤维、半合成纤维和除含卤素阻燃纤维以外的合成纤维中的至少1种其它纤维90质量%以下。

7. 根据权利要求6所述的阻燃纤维制品, 其中, 含有所述其它纤维30~70质量%。

8. 根据权利要求6或7所述的阻燃纤维制品, 其中, 所述其它纤维包含纤维素系纤维。

9. 根据权利要求8所述的阻燃纤维制品, 其中, 所述纤维素系纤维是选自棉花、麻、人造丝、高湿模量粘胶纤维、铜氨纤维、以及醋酸纤维素纤维中的至少1种纤维。

含卤素阻燃纤维及其制造方法以及使用其的阻燃纤维制品

技术领域

[0001] 本发明涉及含卤素阻燃纤维及其制造方法以及使用其的阻燃纤维制品,详细而言,涉及含有具有特定的平均粒径的钼化合物的含卤素阻燃纤维及其制造方法以及使用其的阻燃纤维制品。

背景技术

[0002] 以往,对于含卤素纤维的阻燃化,含有1~50重量份左右的锑化合物作为最有效的阻燃剂的方法是常见的。然而,近年来锑化合物的溶出、排出作为环境问题被放大了,处于被猜测由于大量摄取而导致人体中的中毒症状的情况。于是,为了消除由锑化合物的溶出、排出引起的对人体的影响的可能性,代替锑化合物的阻燃剂成为必需。

[0003] 对于含卤素纤维,专利文献1中提出了添加有锡酸锌化合物的含卤素纤维作为通过含有锑化合物以外的化合物来获得阻燃性的含卤素纤维。除锡酸锌化合物以外,也使用钼化合物作为以聚氯乙烯为代表的含卤素聚合物的阻燃剂或环氧树脂组合物的阻燃剂(专利文献2~6)。此外,作为提高阻燃性能的方法,报告了通过将阻燃剂微粒化成纳米尺寸或亚微米尺寸而使阻燃效率提高、阻燃性能提高的事例(非专利文献1)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开平10-1822号公报

[0007] 专利文献2:日本专利第4457182号

[0008] 专利文献3:日本特开平9-263668号公报

[0009] 专利文献4:日本特开2003-138102号公报

[0010] 专利文献5:日本特开2011-42752号公报

[0011] 专利文献6:W02006/008958号公报

[0012] 非专利文献

[0013] “これでわかる難燃化技術”(西泽仁著,工业调查会出版,2003年初版第1刷发行,80页~93页)

发明内容

[0014] 发明要解决的技术问题

[0015] 对于上述专利文献1的提案,要获得高度的阻燃性而必须在含卤素纤维中添加大量的锡酸锌化合物,在制造方面、成本方面、纤维质量方面的任一方面实用上均不优选。另外,上述专利文献2~6中,将钼化合物与其它具有阻燃性的化合物并用。通常作为消烟剂、阻燃剂市售的钼化合物的平均粒径处于1~10 μ m的范围内,这样的钼化合物与锑化合物以相同的添加量进行比较的情况下,烟抑制性虽然优异,但关于阻燃性较差,因此,使用钼化合物作为含卤素的聚合物的阻燃剂的情况下,一般来说与锑化合物或其它阻燃剂并用。特别是在将含卤素的聚合物纤维化并与棉花等易燃性成分混合而得的坯布这样的厚度薄的

结构体高度阻燃化的情况下,仅靠市售的平均粒径为 $1\sim 10\mu\text{m}$ 的钼化合物难以达到高度的阻燃性。另外,将阻燃剂微粒化作为提高阻燃性能的手段的非专利文献1的提案未必适用于全部的阻燃剂、全部的基底聚合物,根据阻燃评价方法其效果的程度也形形色色。另外,仍没有报告显示出通过将钼化合物微粒化而使阻燃性能明显提高的详细数据。特别是在仅通过锑化合物与卤素系阻燃剂的组合来实现高度阻燃化的用途中,没有无须添加锑化合物而仅靠将除锑化合物以外的阻燃剂微粒化而在实用上实现阻燃化的事例。

[0016] 为了解决上述以往的问题,本发明提供能够无须添加担心对环境、人体有影响的锑化合物而将含卤素纤维高度阻燃化的含卤素阻燃纤维及其制造方法以及使用其的阻燃纤维制品。

[0017] 用于解决技术问题的手段

[0018] 本发明的含卤素阻燃纤维的特征在于,包含:在100质量份聚合物中含有 $17\sim 70$ 质量份的卤素的含卤素的聚合物100质量份、和 $1.3\sim 20$ 质量份钼化合物,所述钼化合物以中值径表示的平均粒径为 10nm 以上且低于 600nm 。

[0019] 本发明的含卤素阻燃纤维的制造方法的特征在于,包含将组合物纺丝的工序,所述组合物包含:在100质量份聚合物中含有 $17\sim 70$ 质量份的卤素的含卤素的聚合物100质量份、和 $1.3\sim 20$ 质量份钼化合物,在所述纺丝中使用的组合物中,钼化合物的以中值径表示的平均粒径为 10nm 以上且低于 600nm 。

[0020] 本发明的阻燃纤维制品的特征在于,含有上述的含卤素阻燃纤维。

[0021] 发明效果

[0022] 根据本发明,能够无须添加担心对环境、人体的影响的锑化合物而获得具有高阻燃性的含卤素阻燃纤维和阻燃纤维制品。

具体实施方式

[0023] 本发明者们为了解决上述问题而反复深入研究,结果令人惊奇地发现,通过在100质量份聚合物中含有 $17\sim 70$ 质量份卤素的含卤素的聚合物100质量份中配合 $1.3\sim 20$ 质量份钼化合物,并且使钼化合物的以中值径表示的平均粒径(以下也简记成平均粒径)为 10nm 以上且低于 600nm ,由此得到无须添加锑化合物而获得高度阻燃性的含卤素阻燃纤维,从而完成本发明。

[0024] 与此相对照,在含有锑化合物的含卤素纤维中,阻燃性的程度与锑化合物的平均粒径的大小不相关,即使使平均粒径低于 600nm ,也没有赋予高度阻燃性的效果。另外,通常作为提高含卤素的聚合物的阻燃性能的物质已知的羟基锡酸锌、偏锡酸、氧化亚锡、氧化铁、氧化铋等金属化合物的情况也是如此,即使使平均粒径低于 600nm ,也没有赋予高度阻燃性的效果。特别是在含卤素的聚合物中配合有羟基锡酸锌的情况下,羟基锡酸锌的平均粒径越大、阻燃性越高,这与平均粒径越小、阻燃性越高的钼化合物是相反的倾向。

[0025] 在本发明中,通过使含卤素纤维中所含的钼化合物的以中值径表示的平均粒径为 10nm 以上且低于 600nm 而使阻燃性提高、获得高度阻燃性,是将含卤素的聚合物与钼化合物并用的情况下的特有的效果。

[0026] 本发明中使用的含卤素的聚合物在100质量份聚合物中含有卤素 $17\sim 70$ 质量份,优选含有 $23\sim 70$ 质量份。作为在该100质量份聚合物中含有卤素 $17\sim 70$ 质量份的含卤素的

聚合物(以下也简记成含卤素的聚合物),例如可以举出将含有卤素的单体聚合而得的聚合物、含有卤素的单体与不含有卤素的单体的共聚物、含有卤素的聚合物与不含有卤素的单体的共聚物、含有卤素的聚合物与不含有卤素的聚合物的聚合物混合物等,但不限于此。

[0027] 作为所述含卤素的聚合物的具体例,例如可以举出氯乙烯、偏氯乙烯、溴乙烯、偏溴乙烯等含卤素的单体的均聚物;选自氯乙烯、偏氯乙烯、溴乙烯、偏溴乙烯等中的两种以上含卤素的单体的共聚物;丙烯腈-氯乙烯、丙烯腈-偏氯乙烯、丙烯腈-溴乙烯、丙烯腈-氯乙烯-偏氯乙烯、丙烯腈-氯乙烯-溴乙烯、丙烯腈-偏氯乙烯-溴乙烯等一种以上含卤素的单体与丙烯腈的共聚物;上述一种以上的含卤素的单体与丙烯腈的共聚物与能够与它们共聚的乙烯基系单体的共聚物等,但不限于此。

[0028] 作为所述能够共聚的乙烯基系单体,例如可以举出丙烯酸及其酯、甲基丙烯酸及其酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、乙酸乙烯酯、乙烯基磺酸及其盐、甲基丙烯基磺酸及其盐、苯乙烯磺酸及其盐等,能够使用它们的一种或两种以上。

[0029] 作为上述含卤素的聚合物,例如优选为将含有丙烯腈30~70质量份、含卤素的亚乙烯基单体和/或含卤素的乙烯基单体30~70质量份、以及能够与它们共聚的乙烯基单体0~10质量份的总量为100质量份的单体组合物聚合而得的聚合物。如果所述丙烯腈含量为30~70质量份,则获得纤维化所必需的耐热性,且也能够阻燃化。作为特别优选的丙烯腈含量的下限,为40质量份以上,进一步优选为45质量份以上。作为特别优选的丙烯腈含量的上限,为60质量份以下,进一步优选为57质量份以下。只要为上述优选的范围,就会维持阻燃性、且获得用于衣料等的纤维所必需的耐热性。作为特别优选的含卤素的亚乙烯基单体和/或含卤素的乙烯基单体的下限,为40质量份以上,进一步优选为43质量份以上,作为上限,为60质量份以下,进一步优选为50质量份以下。作为特别优选的能够共聚的乙烯基单体的下限,为0.3质量份以上,进一步优选为0.5质量份以上,作为上限,为7质量份以下,进一步优选为3质量份以下。为了使更高的阻燃性呈现,特别优选使用含卤素的亚乙烯基单体作为含卤素的单体。另外,从对聚合物赋予染色性能的观点考虑,优选使用至少1种的含磺酸基的乙烯基单体作为能够共聚的乙烯基单体。

[0030] 所述含卤素的聚合物能够由已知的聚合方法获得。例如作为聚合方式,可以举出块状聚合、悬浮聚合、乳化聚合、溶液聚合等,作为聚合形式,可以举出连续式、分批式、半分批式等,但不限于此。其中,从工业的角度出发,作为聚合方式,优选乳化聚合和溶液聚合,作为聚合形式,优选连续式、半分批式。

[0031] 本发明的含卤素阻燃纤维中,相对于所述含卤素的聚合物100质量份,含有钼化合物1.3~20质量份。只要所述含卤素阻燃纤维中的钼化合物的含量满足上述的范围,就会获得足够的阻燃性,难以在纤维制造工序中发生滤布、喷嘴堵塞等问题,进而可获得更加足够的纤维物性(强度、伸长率)。所述钼化合物的含量相对于含卤素的聚合物100质量份优选为2.6质量份以上,更优选为4质量份以上。另外,所述钼化合物的添加量相对于含卤素的聚合物100质量份优选为13质量份以下,更优选为10质量份以下。

[0032] 作为所述钼化合物,例如可以举出氧化钼、硫化钼、钼酸铵、钼酸锌、钼酸钙、担载在无机充填剂上的氧化钼、担载在无机充填剂上的硫化钼、担载在无机充填剂上的钼酸铵、担载在无机充填剂上的钼酸锌、担载在无机充填剂上的钼酸钙等。作为无机充填剂,例如可以举出滑石、碳酸钙等。这些钼化合物可以分别单独使用,也可以将多个组合使用。

[0033] 在本发明的含卤素阻燃纤维中,从阻燃性能的观点考虑,要求所述钼化合物以中值径表示的平均粒径低于600nm。在本发明的含卤素阻燃纤维中,钼化合物的平均粒径低于600nm,由此可获得高度的阻燃性。确实即使是平均粒径为600nm以上,也能够通过使添加量增多而使阻燃性能提高,但使添加量增多即意味着使纤维制造工序中的麻烦易于发生,并且成本变高,因此在考虑实用的情况下,要求钼化合物的平均粒径低于600nm。钼化合物的平均粒径优选为590nm以下,更优选为570nm以下,进一步优选为540nm以下,进一步优选为300nm以下,进一步优选低于300nm,进一步优选为100nm以下,进一步优选低于100nm。通过使钼化合物的平均粒径低于300nm,不仅能够高度地呈现阻燃性能,而且在添加到例如纤维这样厚度的薄的成型体中的情况下,也能够提供给纤维以光泽感,因此适宜。通过使钼化合物的平均粒径低于100nm,这些效果进一步提高,因此适宜。钼化合物的平均粒径中的下限没有特别限定,但如果平均粒径低于10nm,则在纤维制造方法为湿式纺丝法的情况下,钼化合物粒子变得易于在凝固浴或水洗浴中溶出,因而不优选。特别是在金属化合物的添加量相同的情况下,含有平均粒径低于300nm的钼化合物的含卤素阻燃纤维具有与含有铋化合物的含卤素阻燃纤维同等的阻燃性。

[0034] 如后所述,本发明中,通过将含有含卤素的聚合物和钼化合物的组合物纺丝,从而使钼化合物含在含卤素阻燃纤维中,纺丝中使用的组合物(纺丝组合物)中的钼化合物的平均粒径与含卤素阻燃纤维中的钼化合物的平均粒径大致是等同的。特别是在湿式纺丝的情况下,可以将纺丝组合物(纺丝原液)中的钼化合物的以中值径表示的平均粒径用作含卤素阻燃纤维中的钼化合物的平均粒径。纺丝组合物中的钼化合物的以中值径(d_{50})表示的平均粒径例如能够由激光衍射散射式测定法进行测定。应予说明,本发明的含卤素阻燃纤维中的钼化合物的平均粒径能够通过利用扫描型电子显微镜(SEM)的观察进行测定。例如可以在由扫描型电子显微镜得到的垂直于纤维轴的截面照片(20000倍)和平行于纤维轴的截面照片(20000倍)的任意视野中,用图像解析软件WinR00F(Ver.5.04)测量100个粒子的粒径,计算其平均值。

[0035] 本发明的含卤素阻燃纤维能够将相对于含有17~70质量份卤素的含卤素的聚合物100质量份添加有1.3~20质量份的以中值径表示的平均粒径为10nm以上且低于600nm的钼化合物的组合物通过湿式纺丝法、干式纺丝法、半干半湿式纺丝法等公知的制造方法制造。

[0036] 湿式纺丝法中,例如在将上述含卤素的聚合物溶解在N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、丙酮、硫氰酸盐水溶液、二甲基亚砷、硝酸水溶液等溶剂而得的树脂溶液中添加•混合钼化合物,将得到的组合物(纺丝原液)通过喷嘴挤出到凝固浴中从而使其凝固,接着,进行水洗、干燥、拉伸、热处理,如有需要则赋予卷曲并切断,由此获得含卤素阻燃纤维。用于溶解所述含卤素的聚合物的溶剂优选为选自N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷和丙酮中的一种以上溶剂,进而由于选自N,N-二甲基甲酰胺、二甲基亚砷和丙酮中的一种以上的溶剂能够在工业上处理,因而优选。

[0037] 在湿式纺丝中,可以在溶解有含卤素的聚合物的树脂溶液中添加•混合钼化合物的溶胶或钼化合物的分散液,作为纺丝组合物(纺丝原液)。钼化合物的溶胶可以基于通常的钼化合物的溶胶的制作方法来制作。例如能够使用将钼酸加入到预先经水稀释的过氧化氢水中,在95℃搅拌2小时,由此制成过钼酸的状态,其后,通过加入相对于1mol钼的金属氧

化物为0.03~0.6mol的L-抗坏血酸将过钼酸还原而得的三氧化钼溶胶。钼化合物的分散液可以基于通常的钼化合物(粒子)的分散液的制作方法来制作。例如能够在溶解有分散剂的溶剂中使钼化合物的粉体分散,其后,通过用湿式珠磨机粉碎而得到。能够根据分散液中的钼化合物的浓度、分散剂的浓度、粉碎的条件等来调整钼化合物的平均粒径。作为所述钼化合物的分散液的制作中使用的溶剂,例如能够使用与上述用于溶解含卤素的聚合物的溶剂相同的溶剂。作为所述分散剂,没有特别限定,从分散效果高的观点考虑,例如能够优选地使用丙烯酸-苯乙烯系分散剂等。作为丙烯酸-苯乙烯系分散剂,例如可以使用苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯-甲基丙烯酸-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯- α -甲基苯乙烯-丙烯酸共聚物、苯乙烯- α -甲基苯乙烯-丙烯酸-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯-马来酸共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯-苯乙烯磺酸共聚物等苯乙烯-丙烯酸系树脂。另外,作为所述分散剂,可以使用上述共聚物的钠、钾、铵和胺类等的盐。在所述苯乙烯-丙烯酸系树脂中,丙烯酸酯优选为具有碳原子数为1~4的烷基的丙烯酸烷基酯。所述分散剂可以单独使用,也可以将两种以上组合使用。

[0038] 在使用钼化合物的溶胶或钼化合物的分散液的情况下,纺丝组合物中的钼化合物的平均粒径可以使用溶解含卤素的聚合物的溶剂稀释钼化合物的溶胶或钼化合物的分散液而得的试样,通过激光衍射散射式粒径分布测定装置测定中值径(d50)。

[0039] 关于本发明的含卤素阻燃纤维,即使是与棉花以50:50的质量比例混棉制作而得的评价用布帛,也显示出优异的阻燃性能,在基于ISO 15025:2000 (ProcedureA)的燃烧试验方法中,评价用布帛不熔融,且平均续燃时间低于30秒。

[0040] 本发明的含卤素阻燃纤维可以为短纤维,也可以为长纤维,可以根据使用方法适当选择。在与其它纤维、例如天然纤维、再生纤维、半合成纤维或除所述含卤素阻燃纤维以外的合成纤维复合而加工的情况下,优选与被复合的纤维近似的纤维。例如所述含卤素阻燃纤维的纤度能够根据纤维制品的用途适当选择。在与适当选自天然纤维、再生纤维、半合成纤维和除所述含卤素阻燃纤维以外的合成纤维等组成的组中的其它纤维复合的情况下,可以与其它纤维的纤度同等,也可以较细,也可以较粗。具体而言,优选为1~30dtex,更优选为1~10dtex,进一步优选为1~3dtex。另外,切割长根据纤维制品的用途适当选择。例如可以举出短切割纤维(纤维长0.1~5mm)、短纤维(纤维长38~128mm)、完全没有切割的长纤维(长丝)等。其中,优选纤维长为38~76mm左右的短纤维。

[0041] 本发明的含卤素阻燃纤维自不必说可以单独使用,也可以与天然纤维、再生纤维、半合成纤维、除所述含卤素阻燃纤维以外的其它合成纤维等其它纤维组合使用。在与其它纤维组合使用的情况下,优选相对于纤维总量含有10质量%以上的本发明的含卤素阻燃纤维。含卤素阻燃纤维的含量的下限值优选为30质量%以上,上限值优选为70质量%以下。作为组合它们的方法,有混棉、混纺、混织等,作为组合的具体形式,有无纺布、纺织物、针织物、蕾丝网、编织物等。

[0042] 作为纺织物,有平织、斜纹织、缎纹织、变化平织、变化斜纹织、变化缎纹织、花式织、提花织、单层织、双层组织、多层组织、经起毛织、纬起毛织、纱罗织等。平织、缎纹织、提花织作为商品的手感、强度等优异。

[0043] 作为针织物,包含圆形针织、纬编、经编、起毛编等,有平针组织、平针织物、罗纹组织、双罗纹组织(两面编)、罗纹编织、双反面组织、单梳栉经平组织、经绒组织、经编缎纹组

织、编链组织、夹衬组织等。平针织物、罗纹组织作为商品的手感优异。

[0044] 在本发明中,阻燃纤维制品优选含有所述的含卤素阻燃纤维10质量%以上、和选自由天然纤维、再生纤维、半合成纤维和除所述含卤素阻燃纤维以外的合成纤维组成的组中的至少1种纤维90质量%以下。选自由天然纤维、再生纤维、半合成纤维和除所述含卤素阻燃纤维以外的合成纤维组成的组中的至少1种其它纤维的含量的下限值优选为30质量%以上,上限值优选为70质量%以下。

[0045] 作为天然纤维,例如可以举出棉花、木棉纤维、麻、大麻纤维、苧麻纤维、黄麻纤维、马尼拉麻纤维、洋麻纤维、羊毛纤维、马海毛纤维、羊绒纤维、骆驼纤维、羊驼毛纤维、安哥拉纤维、丝纤维等。

[0046] 作为再生纤维,例如可以举出再生纤维素纤维、再生胶原纤维、再生蛋白纤维等。作为再生纤维素纤维,例如可以举出人造丝、高湿模量粘胶纤维、旭化成公司制商品名“CUPRA”、Lenzing公司制商品名“TENCEL”、Lenzing公司制商品名“Lenzing Modal”等。

[0047] 作为除所述含卤素阻燃纤维以外的合成纤维,例如可以举出聚酯纤维、聚酰胺纤维、聚乳酸纤维、丙烯腈纤维、聚烯烃纤维、聚乙烯基醇纤维、聚氯乙烯纤维、聚偏氯乙烯纤维(旭化成纤维公司制商品名“Saran”)、波莱克勒尔纤维、聚乙烯纤维(东洋纺公司制商品名“Dyneema”)、聚氨酯纤维、聚甲醛纤维、聚四氟乙烯纤维、芳族聚酰胺纤维(DuPont公司制商品名“Kevlar”,DuPont公司制商品名“Nomex”,帝人公司制商品名“Technora”,帝人公司制商品名“Towaron”,帝人公司制商品名“Conex”)、苯甲酸酯纤维、聚苯硫醚纤维(东洋纺公司制商品名“Procon”)、聚醚醚酮纤维、聚吡咯纤维、聚酰亚胺纤维(东洋纺公司制商品名“P84”)、聚酰胺酰亚胺纤维(KERMEL公司制商品名“KERMEL”)等。

[0048] 进而,作为再生纤维,例如可以举出特殊再生纤维素纤维(含有水玻璃的人造丝纤维:Sateri公司制商品名“VISIL”、Daiwabo公司制商品名“FRCORONA”)、涂敷有阻燃剂的后加工阻燃纤维素纤维、原材料阻燃人造丝纤维(Lenzing公司制商品名“LenzingFR”)。进而,作为除所述含卤素阻燃纤维以外的合成纤维,例如可以举出阻燃聚酯(东洋纺公司制商品名“HEIM”、Trevira公司制商品名“TREVIRA CS”)、聚羧二甲酸乙二醇酯纤维(帝人公司制商品名“Teonex”)、三聚氰胺纤维(Basofil Fiber公司制商品名“Basofil”)、丙烯酸酯纤维(东洋纺公司制商品名“Moiscare”)、聚对苯撑苯并二噁唑纤维(东洋纺公司制商品名“Zylon”)。其它可以举出氧化丙烯腈纤维、碳纤维、玻璃纤维、活性碳纤维等。

[0049] 本发明的阻燃纤维制品能够优选含有纤维素系纤维作为其它纤维。本发明中使用的纤维素系纤维没有特别限定,例如可以为属于天然纤维素纤维、再生纤维素纤维、半合成纤维素纤维中的任一种的纤维素系纤维。其中,优选选自棉花、麻、人造丝、高湿模量粘胶纤维、铜氨纤维、以及醋酸纤维素纤维中的至少1种纤维素系纤维,从吸湿性、穿戴舒适的观点考虑,特别优选选自棉花和人造丝中的1种以上的纤维素系纤维。纤维素系纤维优选在所述阻燃纤维制品中含有30~70质量%,更优选含有40质量%以上。

[0050] 本发明的含卤素阻燃纤维中,可以根据需要地含有防静电剂、热着色防止剂、耐光性提高剂、白度提高剂、失透性防止剂、着色剂、阻燃剂等其它添加剂。

[0051] 作为本发明的阻燃纤维制品,有下述作为一例。

[0052] (1) 衣类和日用品材料

[0053] 衣服(包含外衣、内衣、毛衣、背心、裤子等)、手套、袜子、围巾、帽子、被褥、枕头、靠

垫、毛绒玩具等。

[0054] (2) 特殊服

[0055] 防护服、消防服、工作服、防寒服等。

[0056] (3) 室内材料

[0057] 椅子装饰、窗帘、壁纸、地毯等。

[0058] 实施例

[0059] 下面,通过实施例来说明本发明,但本发明不限于这些实施例。下述的实施例中“%”意思是“质量%”。应予说明,实施例中的纤维的阻燃性通过使用了布帛的阻燃性试验(燃烧试验)来评价。

[0060] (实施例1)

[0061] <含卤素纤维的制造例1>

[0062] 将由丙烯腈51质量份、偏氯乙烯48质量份和对苯乙烯磺酸钠1质量份形成的单体组合物聚合而得的共聚物,以树脂浓度为28%的方式溶解在二甲基亚砷中,获得树脂溶液。以三氧化钼的添加量相对于得到的树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式添加平均粒径为12nm的三氧化钼溶胶,制成纺丝原液。在此,平均粒径为12nm的三氧化钼溶胶通过下述方式获得:将钼酸(和光纯药工业株式会社制)加入到预先经水稀释的过氧化氢水(和光纯药工业株式会社制,30%浓度品)中,在95℃下搅拌2小时,由此形成过钼酸的状态,其后,加入相对于1mol钼的金属氧化物为0.03~0.6mol的L-抗坏血酸(和光纯药工业株式会社制),由此将过钼酸还原,从而获得。将该纺丝原液用喷嘴孔径为0.08mm和孔数为2000孔的喷嘴挤出到60%的二甲基亚砷水溶液中,边拉伸边水洗,由此获得水洗丝。对该水洗丝在120℃下进行干燥,进一步在150℃下拉伸成2倍,以180℃、30秒钟进行过饱和水蒸气中的热处理,获得纤度2dtex的含卤素纤维。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0063] (实施例2)

[0064] <含卤素纤维的制造例2>

[0065] 将由丙烯腈51质量份、偏氯乙烯48质量份和对苯乙烯磺酸钠1质量份形成的单体组合物聚合而得的共聚物,以树脂浓度为28%的方式溶解在丙酮中,获得树脂溶液。以三氧化钼的添加量相对于得到的树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式添加平均粒径为100nm的三氧化钼的分散液,制成纺丝原液。在此,平均粒径为100nm的三氧化钼的分散液通过下述方式获得:使三氧化钼粉体(日本无机化学工业公司制)分散在溶解有丙烯酸-苯乙烯系分散剂(苯乙烯-丙烯酸共聚物,BASF-JAPAN公司制、商品名“JONCRYL611”)的丙酮中,其后,利用湿式珠磨机粉碎而获得。将该纺丝原液用喷嘴孔径为0.08mm和孔数为2000孔的喷嘴挤出到38%的丙酮水溶液中,边拉伸边水洗,由此获得水洗丝。对该水洗丝在120℃下进行干燥,进一步在150℃下拉伸成3倍,以180℃、30秒钟进行过饱和水蒸气中的热处理,获得纤度2dtex的含卤素纤维。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0066] (实施例3)

[0067] <含卤素纤维的制造例3>

[0068] 以三氧化钼的添加量相对于树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式添加

平均粒径为140nm的三氧化钼的分散液,制成纺丝原液,除此之外,与制造例2同样地进行,获得含卤素纤维。在此,平均粒径为140nm的三氧化钼的分散液通过下述方式获得:使三氧化钼粉体(日本无机化学工业公司制)分散在溶解有丙烯酸-苯乙烯系分散剂(苯乙烯-丙烯酸共聚物,BASF-JAPAN公司制,商品名“JONCRYL611”)的丙酮中,其后,利用湿式珠磨机粉碎而获得。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0069] (实施例4)

[0070] <含卤素纤维的制造例4>

[0071] 以三氧化钼的添加量相对于树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式添加平均粒径为540nm的三氧化钼的分散液,制成纺丝原液,除此之外,与制造例2同样地进行,获得含卤素纤维。在此,平均粒径为540nm的三氧化钼的分散液通过下述方式获得:使三氧化钼粉体(日本无机化学工业公司制)分散在溶解有丙烯酸-苯乙烯系分散剂(苯乙烯-丙烯酸共聚物,BASF-JAPAN公司制,商品名“JONCRYL611”)的丙酮中,其后,利用湿式珠磨机粉碎而获得。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0072] (实施例5)

[0073] <含卤素纤维的制造例5>

[0074] 将由丙烯腈51质量份、偏氯乙烯48质量份和对苯乙烯磺酸钠1质量份形成的单体组合物聚合而得的共聚物,以树脂浓度为28%的方式溶解在丙酮中,获得树脂溶液。以钼酸铵的添加量相对于得到的树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式添加平均粒径为160nm的钼酸铵的分散液,制成纺丝原液。在此,平均粒径160nm的钼酸铵的分散液通过下述方式获得:使钼酸铵粉体(日本无机化学工业株式会社制,级别:TF-2000)分散在溶解有丙烯酸-苯乙烯系分散剂(苯乙烯-丙烯酸共聚物,BASF-JAPAN公司制、商品名“JONCRYL611”)的丙酮中,其后,利用湿式珠磨机粉碎而获得。将该纺丝原液用喷嘴孔径0.08mm和孔数2000孔的喷嘴挤出到38%的丙酮水溶液中,边拉伸边水洗,由此获得水洗丝。对该水洗丝在120℃下进行干燥,进一步在150℃下拉伸成3倍,以180℃、30秒钟进行过饱和水蒸气中的热处理,获得纤度为2dtex的含卤素纤维。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0075] (实施例6)

[0076] <含卤素纤维的制造例6>

[0077] 以三氧化钼的添加量相对于树脂溶液中的树脂的全部质量为10质量%的方式在树脂溶液中添加平均粒径为140nm的三氧化钼的分散液,制成纺丝原液,除此之外,与制造例3同样地进行,获得含卤素纤维。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0078] (比较例1)

[0079] <含卤素纤维的制造例7>

[0080] 将由丙烯腈51质量份、偏氯乙烯48质量份和对苯乙烯磺酸钠1质量份形成的单体组合物聚合而得的共聚物,以树脂浓度为28%的方式溶解在丙酮中,获得树脂溶液。以三氧化钼的添加量相对于得到的树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式添加平均粒径

为1350nm的三氧化钼的分散液,制成纺丝原液。在此,平均粒径为1350nm的三氧化钼的分散液通过下述方式获得:使三氧化钼粉体(日本无机化学工业公司制)分散在溶解有丙烯酸-苯乙烯系分散剂(苯乙烯-丙烯酸共聚物,BASF-JAPAN公司制、商品名“JONCRYL611”)的丙酮中,其后,利用湿式珠磨机粉碎而获得。将该纺丝原液用喷嘴孔径0.08mm和孔数2000孔的喷嘴挤出到38%的丙酮水溶液中,边拉伸边水洗,由此获得水洗丝。对该水洗丝在120℃下进行干燥,进一步在150℃下拉伸成3倍,以180℃、30秒钟进行过饱和水蒸气中的热处理,获得纤度2dtex的含卤素纤维。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0081] (比较例2)

[0082] <含卤素纤维的制造例8>

[0083] 将由丙烯腈51质量份、偏氯乙烯48质量份和对苯乙烯磺酸钠1质量份形成的单体组合物聚合而得的共聚物,以树脂浓度为28%的方式溶解在丙酮中,获得树脂溶液。以钼酸铵的添加量相对于得到的树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式,添加平均粒径为3450nm的钼酸铵的分散液,制成纺丝原液。在此,平均粒径为3450nm的钼酸铵的分散液通过下述方式获得:使钼酸铵粉体(日本无机化学工业株式会社制,级别:TF-2000)分散在溶解有丙烯酸-苯乙烯系分散剂(苯乙烯-丙烯酸共聚物,BASF-JAPAN公司制,商品名“JONCRYL611”)的丙酮中,其后,利用湿式珠磨机粉碎而获得。将该纺丝原液用喷嘴孔径0.08mm和孔数2000孔的喷嘴挤出到38%的丙酮水溶液中,边拉伸边水洗,由此获得水洗丝。对该水洗丝在120℃下进行干燥,进一步在150℃下拉伸成3倍,以180℃、30秒钟进行过饱和水蒸气中的热处理,获得纤度2dtex的含卤素纤维。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0084] (比较例3)

[0085] <含卤素纤维的制造例9>

[0086] 将由丙烯腈51质量份、偏氯乙烯48质量份和对苯乙烯磺酸钠1质量份形成的单体组合物聚合而得的共聚物,以树脂浓度为28%的方式溶解在丙酮中,获得树脂溶液。以羟基锡酸锌的添加量相对于得到的树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式添加平均粒径为150nm的羟基锡酸锌的分散液,制成纺丝原液。在此,平均粒径为150nm的羟基锡酸锌的分散液通过下述方式获得:使羟基锡酸锌粉体(水泽化学工业株式会社制,级别:ALCANEX-ZHSF)分散在溶解有丙烯酸-苯乙烯系分散剂(苯乙烯-丙烯酸共聚物,BASF-JAPAN公司制,商品名“JONCRYL611”)的丙酮中,其后,利用湿式珠磨机粉碎而获得。将该纺丝原液用喷嘴孔径0.08mm和孔数2000孔的喷嘴挤出到38%的丙酮水溶液中,边拉伸边水洗,由此获得水洗丝。对该水洗丝在120℃下进行干燥,进一步在150℃下拉伸成3倍,以180℃、30秒钟进行过饱和水蒸气中的热处理,获得纤度2dtex的含卤素纤维。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0087] 比较例4

[0088] <含卤素纤维的制造例10>

[0089] 以羟基锡酸锌的添加量相对于树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式添加平均粒径为250nm的羟基锡酸锌的分散液,制成纺丝原液,除此之外,与制造例9同样地进行,获得含卤素纤维。在此,平均粒径为250nm的羟基锡酸锌的分散液通过下述方式获得:使

羟基锡酸锌粉体(水泽化学工业株式会社制,级别:ALCANEX-ZHSF)分散在溶解有丙烯酸-苯乙烯系分散剂(苯乙烯-丙烯酸共聚物,BASF-JAPAN公司制,商品名“JONCRYL611”)的丙酮中,其后,利用湿式珠磨机粉碎而获得。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0090] (比较例5)

[0091] <含卤素纤维的制造例11>

[0092] 以羟基锡酸锌的添加量相对于树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式添加平均粒径为1440nm的羟基锡酸锌的分散液,制成纺丝原液,除此之外,与制造例9同样地进行,获得含卤素纤维。在此,平均粒径为1440nm的羟基锡酸锌的分散液通过下述方式获得:使羟基锡酸锌粉体(水泽化学工业株式会社制,级别:ALCANEX-ZHSF)分散在溶解有丙烯酸-苯乙烯系分散剂(苯乙烯-丙烯酸共聚物,BASF-JAPAN公司制,商品名“JONCRYL611”)的丙酮中,其后,利用湿式珠磨机粉碎而获得。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0093] (比较例6)

[0094] <含卤素纤维的制造例12>

[0095] 将由丙烯腈51质量份、偏氯乙烯48质量份和对苯乙烯磺酸钠1质量份形成的单体组合物聚合而得的共聚物,以树脂浓度为28%的方式溶解在丙酮中,获得树脂溶液。以羟基锡酸锌的添加量相对于得到的树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式添加平均粒径为240nm的偏锡酸的分散液,制成纺丝原液。在此,平均粒径240nm的偏锡酸的分散液通过下述方式获得:使偏锡酸粉体(日本化学产业工业株式会社制)分散在溶解有丙烯酸-苯乙烯系分散剂(苯乙烯-丙烯酸共聚物,BASF-JAPAN公司制、商品名“JONCRYL611”)的丙酮中,其后,利用湿式珠磨机粉碎而获得。将该纺丝原液用喷嘴孔径0.08mm和孔数2000孔的喷嘴挤出到38%的丙酮水溶液中,边拉伸边水洗,由此获得水洗丝。对该水洗丝在120℃下进行干燥,进一步在150℃下拉伸成3倍,以180℃、30秒钟进行过饱和水蒸气中的热处理,获得纤度2dtex的含卤素纤维。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0096] (比较例7)

[0097] <含卤素纤维的制造例13>

[0098] 将由丙烯腈51质量份、偏氯乙烯48质量份和对苯乙烯磺酸钠1质量份形成的单体组合物聚合而得的共聚物,以树脂浓度为28%的方式溶解在二甲基亚砷中,获得树脂溶液。以氧化亚锡的添加量相对于得到的树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式添加平均粒径为6nm的氧化亚锡溶胶(多木化学株式会社制,级别:CERAMACE S-8),制成纺丝原液。将该纺丝原液用喷嘴孔径0.08mm和孔数2000孔的喷嘴挤出到60%的二甲基亚砷水溶液中,边拉伸边水洗,由此获得水洗丝。对该水洗丝在120℃下进行干燥,进一步在150℃下拉伸成2倍,以180℃、30秒钟进行过饱和水蒸气中的热处理,获得纤度2dtex的含卤素纤维。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0099] (比较例8)

[0100] <含卤素纤维的制造例14>

[0101] 将由丙烯腈51质量份、偏氯乙烯48质量份和对苯乙烯磺酸钠1质量份形成的单体组合物聚合而得的共聚物,以树脂浓度为28%的方式溶解在丙酮中,获得树脂溶液。以氧化亚锡的添加量相对于得到的树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式添加平均粒径为150nm的氧化亚锡的分散液4质量%,制成纺丝原液。在此,平均粒径150nm的氧化亚锡的分散液通过下述方式获得:使氧化亚锡粉体(株式会社高纯度化学研究所制)分散在溶解有丙烯酸-苯乙烯系分散剂(苯乙烯-丙烯酸共聚物,BASF-JAPAN公司制,商品名“JONCRYL611”)的丙酮中,其后,利用湿式珠磨机粉碎而获得。将该纺丝原液用喷嘴孔径0.08mm和孔数2000孔的喷嘴挤出到38%的丙酮水溶液中,边拉伸边水洗,由此获得水洗丝。对该水洗丝在120℃下进行干燥,进一步在150℃下拉伸成3倍,以180℃、30秒钟进行过饱和和水蒸气中的热处理,获得纤度2dtex的含卤素纤维。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0102] (比较例9)

[0103] <含卤素纤维的制造例15>

[0104] 将由丙烯腈51质量份、偏氯乙烯48质量份和对苯乙烯磺酸钠1质量份形成的单体组合物聚合而得的共聚物,以树脂浓度为28%的方式溶解在二甲基亚砷中,获得树脂溶液。以氧化铁的添加量相对于得到的树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式添加平均粒径为6nm的氧化铁溶胶(多木化学株式会社制,级别:BAILAR Fe-C10),制成纺丝原液。将该纺丝原液用喷嘴孔径0.08mm和孔数2000孔的喷嘴挤出到60%的二甲基亚砷水溶液中,边拉伸边水洗,由此获得水洗丝。对该水洗丝在120℃下进行干燥,进一步在150℃下拉伸成2倍,以180℃、30秒钟进行过饱和和水蒸气中的热处理,获得纤度2dtex的含卤素纤维。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0105] (比较例10)

[0106] <含卤素纤维的制造例16>

[0107] 将由丙烯腈51质量份、偏氯乙烯48质量份和对苯乙烯磺酸钠1质量份形成的单体组合物聚合而得的共聚物,以树脂浓度为28%的方式溶解在丙酮中,获得树脂溶液。以氧化铁的添加量相对于得到的树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式添加平均粒径为310nm的氧化铁的分散液,制成纺丝原液。在此,平均粒径310nm的氧化铁的分散液通过下述方式获得:使氧化铁粉体(株式会社高纯度化学研究所制)分散在溶解有丙烯酸-苯乙烯系分散剂(苯乙烯-丙烯酸共聚物,BASF-JAPAN公司制,商品名“JONCRYL611”)的丙酮中,其后,利用湿式珠磨机粉碎而获得。将该纺丝原液用喷嘴孔径0.08mm和孔数2000孔的喷嘴挤出到38%的丙酮水溶液中,边拉伸边水洗,由此获得水洗丝。对该水洗丝在120℃下进行干燥,进一步在150℃下拉伸成3倍,以180℃、30秒钟进行过饱和和水蒸气中的热处理,获得纤度2dtex的含卤素纤维。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0108] (比较例11)

[0109] <含卤素纤维的制造例17>

[0110] 将由丙烯腈51质量份、偏氯乙烯48质量份和对苯乙烯磺酸钠1质量份形成的单体组合物聚合而得的共聚物,以树脂浓度为28%的方式溶解在丙酮中,获得树脂溶液。以氧化

铋的添加量相对于得到的树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式添加平均粒径为150nm的氧化铋的分散液,制成纺丝原液。在此,平均粒径150nm的氧化铋的分散液通过下述方式获得:使氧化铋粉体(CI化成株式会社制)分散在溶解有丙烯酸-苯乙烯系分散剂(苯乙烯-丙烯酸共聚物,BASF-JAPAN公司制,商品名“JONCRYL611”)的丙酮中,其后,利用湿式珠磨机分散而获得。将该纺丝原液用喷嘴孔径0.08mm和孔数2000孔的喷嘴挤出到38%的丙酮水溶液中,边拉伸边水洗,由此获得水洗丝。对该水洗丝在120℃下进行干燥,进一步在150℃下拉伸成3倍,以180℃、30秒钟进行过饱和水蒸气中的热处理,获得纤度2dtex的含卤素纤维。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0111] <参考例1>

[0112] (含卤素纤维的制造例18)

[0113] 将由丙烯腈51质量份、偏氯乙烯48质量份和对苯乙烯磺酸钠1质量份形成的单体组合物聚合而得的共聚物,以树脂浓度为28%的方式溶解在丙酮中,获得树脂溶液。以三氧化铋的添加量相对于得到的树脂溶液中的树脂的全部质量为2质量%的方式添加平均粒径为800nm的三氧化铋的分散液,制成纺丝原液。在此,平均粒径为800nm的三氧化铋的分散液通过下述方式获得:使三氧化铋粉体(日本精矿株式会社制)分散在溶解有丙烯酸-苯乙烯系分散剂(苯乙烯-丙烯酸共聚物,BASF-JAPAN公司制,商品名“JONCRYL611”)的丙酮中,其后,利用湿式珠磨机分散而获得。将该纺丝原液用喷嘴孔径0.08mm和孔数2000孔的喷嘴挤出到38%的丙酮水溶液中,边拉伸边水洗,由此获得水洗丝。对该水洗丝在120℃下进行干燥,进一步在150℃下拉伸成3倍,以180℃、30秒钟进行过饱和水蒸气中的热处理,获得纤度2dtex的含卤素纤维。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0114] (参考例2)

[0115] <含卤素纤维的制造例19>

[0116] 以三氧化铋的添加量相对于树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式将平均粒径为800nm的三氧化铋的分散液添加到树脂溶液中,制成纺丝原液,除此之外,与制造例18同样地制作含卤素纤维。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0117] (参考例3)

[0118] <含卤素纤维的制造例20>

[0119] 将由丙烯腈51质量份、偏氯乙烯48质量份和对苯乙烯磺酸钠1质量份形成的单体组合物聚合而得的共聚物,以树脂浓度为28%的方式溶解在丙酮中,获得树脂溶液。以五氧化铋的添加量相对于得到的树脂溶液中的树脂的全部质量为4质量%的方式添加平均粒径为80nm的五氧化铋溶胶(Nyacol Nano Technologies Inc.公司制),制成纺丝原液。将该纺丝原液用喷嘴孔径0.08mm和孔数2000孔的喷嘴挤出到38%的丙酮水溶液中,边拉伸边水洗,由此获得水洗丝。对该水洗丝在120℃下进行干燥,进一步在150℃下拉伸成2倍,以180℃、30秒钟进行过饱和水蒸气中的热处理,获得纤度2dtex的含卤素纤维。对得到的含卤素纤维涂布纺织用精加工油剂(竹本油脂株式会社制),形成卷曲,以38mm的长度切割。

[0120] 含卤素纤维的制造例1~20中使用的各种金属化合物的溶胶或分散液中的金属化

合物的平均粒径按下述方式测定。

[0121] (平均粒径的测定方法)

[0122] 对于制造例1、13、15、20中使用的各种金属化合物的溶胶中的金属化合物的粒径测定,使用将各自的金属化合物的溶胶经各自的制造例中溶解含卤素的聚合物所使用的溶剂稀释而得的试样。将各自试样中的金属化合物的中值径利用HORIBA公司制激光衍射/散射式粒径分布测定装置(LA-950)进行测定,得到各种金属化合物的平均粒径。这样测定而得的各金属化合物的溶胶中的金属化合物的平均粒径与纺丝原液中的金属化合物的平均粒径相同,可以看做是与含卤素纤维中的金属化合物的平均粒径相同。

[0123] 对于利用制造例2~12、14、16~19的湿式珠磨机在丙酮中粉碎/分散而得的各金属化合物的分散液中的金属化合物的粒径测定,使用将各自的金属化合物的分散液经丙酮(各自制造例中溶解含卤素的聚合物所用的溶剂)稀释而得的试样。将各自试样中的金属化合物的中值径利用HORIBA公司制激光衍射散射式粒径分布测定装置(LA-920)进行测定,得到各种金属化合物的平均粒径。这样测定而得的各金属化合物的分散液中的金属化合物的平均粒径与纺丝原液中的金属化合物的平均粒径相同,可以看做是与含卤素纤维中的金属化合物的平均粒径相同。

[0124] 对于实施例1~6、比较例1~11、参考例1~3中得到的含卤素纤维的阻燃性,用含有含卤素纤维的布帛,通过基于ISO 15025:2000 (Procedure A)的燃烧试验方法来评价。

[0125] <阻燃性评价用布帛的制作方法>

[0126] 将制造例1~20中制作而得的含卤素纤维与棉花以50:50的质量比例混棉,利用MDTA(Micro Dust Trash Analyzer,Worcester公司制“MDTA3”)制作棉条。接着,用该棉条通过快速自旋系统(Uster公司制“快速自旋系统”)制作20/1支数的自由端式丝。用该自由端式丝通过单口编织机(16针)制作针织布帛。得到的针织布帛为阻燃性评价用布帛。

[0127] <阻燃性试验评价方法>

[0128] 阻燃性评价使用上述制作成的阻燃性评价用布帛,燃烧试验方法基于ISO 15025:2000 (Procedure A)实施。基于ISO 15025:2000 (Procedure A)的燃烧试验方法是对于安装在规定的支架上的评价用布帛以直角从距离 17 ± 1 mm的地方点燃 25 ± 2 mm的火焰10秒钟的方法。应予说明,对于阻燃性评价基准,在基于ISO 15025:2000 (Procedure A)的燃烧试验中,评价用布帛熔融了的情况、或平均续燃时间为30秒以上的情况为不合格,评价用布帛没有熔融且平均续燃小时低于30秒的情况,判断成具有阻燃性,为合格。

[0129] 下述表1总结示出了将使用含有实施例1~6、比较例1~11、参考例1~3的含卤素纤维的布帛的阻燃性试验评价的结果。另外,下述表1中也一并示出了实施例1~6、比较例1~11、参考例1~3的含卤素纤维中的金属化合物的平均粒径和金属化合物相对于100质量份含卤素的聚合物的添加量。应予说明,含卤素纤维的制造例1~20中使用的含卤素的聚合物在100质量份聚合物中含有35.1质量份卤素。

[0130] 表1

[0131]

	制造例	金属化合物			阻燃性评价 () 内的值为续燃秒数
		种类	平均粒径 (nm)	添加量 (质量份)	
实施例1	1	三氧化钼	12	4	合格 (0秒)
实施例2	2	三氧化钼	100	4	合格 (0秒)
实施例3	3	三氧化钼	140	4	合格 (0秒)
实施例4	4	三氧化钼	540	4	合格 (28秒)
实施例5	5	钼酸铵	160	4	合格 (0秒)
实施例6	6	三氧化钼	140	10	合格 (0秒)
比较例1	7	三氧化钼	1350	4	不合格 (48秒)
比较例2	8	钼酸铵	3450	4	不合格 (40秒)
比较例3	9	羟基锡酸锌	150	4	不合格 (47秒)
比较例4	10	羟基锡酸锌	250	4	不合格 (40秒)
比较例5	11	羟基锡酸锌	1440	4	不合格 (37秒)
比较例6	12	偏锡酸	240	4	不合格 (45秒)
比较例7	13	氧化亚锡	6	4	不合格 (37秒)
比较例8	14	氧化亚锡	150	4	不合格 (46秒)
比较例9	15	氧化铁	6	4	不合格 (41秒)
比较例10	16	氧化铁	310	4	不合格 (52秒)
比较例11	17	氧化铋	150	4	不合格 (38秒)
参考例1	18	三氧化铋	800	2	合格 (27秒)
参考例2	19	三氧化铋	800	4	合格 (0秒)
参考例3	20	五氧化铋	80	4	合格 (0秒)

[0132] 如上述表1的结果可知,实施例1~6的含卤素纤维在使用了含有含卤素纤维的布帛的阻燃性试验评价中,布帛没有熔融,续燃秒数也低于30秒,为合格。特别是实施例1~3、5、6的含有平均粒径低于300nm的钼化合物的含卤素阻燃纤维,在使用了含有含卤素纤维的布帛的阻燃性试验评价中,续燃秒数为0秒,显示出极其高的阻燃性能。

[0133] 另一方面,对于比较例1和比较例2的含卤素纤维,钼化合物的平均粒径为600nm以上,因此,在使用了含有含卤素纤维的布帛的阻燃性试验评价中,续燃秒数30秒以上,为不合格。

[0134] 应予说明,由参考例1~3的结果可知,在含有铋化合物的含卤素纤维中如果铋化合物的含量相同,则与平均粒径的大小无关,显示出同等的阻燃性,在铋化合物的情况下,即使使平均粒径低于600nm,也无法确认使阻燃性提高的效果。

[0135] 由与使用了铋化合物的参考例2~3的含卤素纤维的对比可明确,在金属化合物的添加量相同的情况下,实施例1~3、5、6的含有平均粒径低于300nm的钼化合物的含卤素阻燃纤维具有与含有铋化合物的含卤素阻燃纤维同等的阻燃性。

[0136] 对于含有除钼化合物以外、作为提高含卤素的聚合物的阻燃性能的物质通常所知的羟基锡酸锌、偏锡酸、氧化亚锡、氧化铁、氧化铋的比较例3~11的含卤素纤维,在含有含卤素纤维的布帛的阻燃性试验评价中,续燃秒数30秒以上,为不合格。由这些结果可知,在使用了除钼化合物以外的金属化合物的情况下,即使使平均粒径低于600nm,也没有使阻燃性提高的效果。特别是由比较例3~5的结果可知,在含卤素的聚合物中配合了羟基锡酸锌的情况下,羟基锡酸锌的平均粒径越大,阻燃性越提高,与平均粒径越小、阻燃性越提高的

钼化合物是相反的倾向。