

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002年7月11日 (11.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/053825 A1

- (51) 国際特許分類: D06P 3/76 (NINOMIYA,Kiyomiti) [JP/JP]; 〒526-0057 滋賀県 長浜市 北船町七番3号 Shiga (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/11604
- (22) 国際出願日: 2001年12月27日 (27.12.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2000-400803
2000年12月28日 (28.12.2000) JP
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): カネボウ株式会社 (KANEBO, LIMITED) [JP/JP]; 〒131-0031 東京都 墨田区 墨田五丁目 17番4号 Tokyo (JP). カネボウ合繊株式会社 (KANEBO GOHSEN LIMITED) [JP/JP]; 〒530-0001 大阪府 大阪市 北区 梅田一丁目 2番2号 Osaka (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書・説明書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 二之宮 清道
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ACRYLIC SHORT FIBER AND METHOD OF DYEING ACRYLIC SHORT FIBER

(54) 発明の名称: アクリル系短繊維及びアクリル系短繊維の染色方法

(57) Abstract: An acrylic short fiber capable of maintaining a high dry heat contractility; a method of manufacturing the acrylic short fiber by a dyeing method suitable for the dyeing of a small lot production of a wide variety of products, characterized in that the acrylic short fiber developing a dry heat contractility of 20 to 50% at 120 to 150 ° C is dyed with the cation dye in a warm bath at the temperature of 80 ° C or below, whereby, since the acrylic short fiber has target hue of color and fastness irrespective of the density of color and a high residual contractility, the short fiber can also be used in the application for being contracted under dry heat conditions.

[続葉有]

WO 02/053825 A1



(57) 要約:

本発明の目的は、小ロット多品種の染色に適した染色方法によって製造することのできる、高い乾熱収縮性を維持したアクリル系短繊維を得ることである。

本発明は、カチオン染料で染色されたアクリル系短繊維であって、120～150℃で20～50%の乾熱収縮性を発揮するアクリル系短繊維が、80℃以下の温浴にてカチオン染料で染色されたものであることを特徴とするアクリル系短繊維であり、およびその製造方法である。

本発明のアクリル系短繊維は、濃色、淡色に拘わらず、目標の色相及び、堅牢度を有し、かつ残留収縮率の高いものである。その結果、乾熱条件下で収縮させる用途にも使用可能である。

明細書

アクリル系短繊維及びアクリル系短繊維の染色方法

技術分野

本発明は、温浴染色によっても、乾熱収縮性の低下が少ない、アクリル系短繊維及びアクリル系短繊維の染色方法に関するものである。

背景技術

アクリル系繊維の染色方法としては、沸騰浴中でカチオン染料を吸着させる方法や、湿式紡糸法において紡糸口金から押し出された直後にカチオン染料水溶液に浸して染料を物理的に繊維間に練り込ませるいわゆる原着加工法等がある。

この沸騰浴中でカチオン染料を繊維に吸着させる方法は、原着加工法に比べて小ロット多品種の染色に適している反面、高温で沸騰させる際に繊維が収縮しきってしまい、染色後にはアクリル原綿の乾熱収縮性が殆ど残らないという欠点がある。これは、乾熱条件下でわざと収縮させる用途に使用できないことを意味している。

一方、原着加工法では、カチオン染料を紡糸直後の繊維構造が柔軟なうちに、繊維の内部に染料を押し込むため染色スピードが各段に高く、大量生産向きであり、また、染料吸着後、短繊維にカットされるまでにかかる熱延伸により、繊維構造にひずみが生じ、カット後の短繊維に、乾熱収縮性が残存するという利点があるものの、紡糸と熱延伸の間に、染料溶液に通す特別の工程が必要となるため、小ロット多品種の染色に不向きであるという欠点がある。

本発明の目的は、小ロット多品種の染色に適した染色方法によって、高い

乾熱収縮性を維持した短繊維を得ることにある。

発明の開示

上述の目的は、乾熱収縮性を発揮するアクリル系短繊維が、80℃以下の温浴にてカチオン染料で染色された、アクリル系短繊維、乾熱収縮性を発揮するアクリル系短繊維が、120～150℃で20～50%の乾熱収縮性を満たすものである当該アクリル系短繊維、乾熱残留収縮率が、120～130℃で14%以上であることを特徴とする当該アクリル系短繊維、アクリル系短繊維を、カチオン染料を用いて温浴染色するアクリル系短繊維の染色方法において、アクリル系短繊維として、120～150℃で20%～50%の乾熱収縮性を発揮する短繊維を用い、80℃以下の温浴にて染色することを特徴とするアクリル系短繊維の染色方法、及び、温浴へのアクリル系短繊維の詰め込み密度を、 0.2 g/cm^3 以上とすることを特徴とする当該アクリル系短繊維の染色方法によって達成される。

発明を実施するための最良の形態

本発明において用いられるアクリル系短繊維は、120～150℃で20%～50%の乾熱収縮性を発揮するものであれば特に問わない。

具体的には、例えば下記のような組成のアクリル系短繊維が挙げられるが、これに限定されるものではない。

(Aタイプ)

下記の(I)及び(II)の重合体溶液を、公知のあらゆる方法で混合して紡糸原液とし、紡糸延伸、一次延伸、乾熱延伸など必要に応じて所定の延伸をかけ、常法にて、短繊維化することによって得ることができる。

この繊維は、乾熱収縮率が20%以上有するものである。

(I) アクリロニトリル40重量%以上とハロゲン含有モノマー及び20～

60重量%とからなる重合体；60～95重量部

(II) アクリロニトリル30～75重量%とメチルアクリレート25～70重量%とからなる重合体；5～40重量部

なお、重合体(II)がスルホン酸含有モノマーを0～10重量%含むようにしたものも、使用できる。

(Bタイプ)

また、別の態様として、上記のメチルアクリレート25～70重量%に変えて、塩化ビニル25～70重量%を用いたものも、使用できる。

この繊維も、乾熱収縮率が20%以上有するものである。

(Cタイプ)

さらに別の態様として、上記の重合体(I)中のハロゲン含有モノマーを20～54重量%とし、スルホン酸含有モノマーを0.5～6重量%とし、また上記の重合体(II)中のアクリロニトリルを20～60重量%とし、メチルアクリレートの代わりに(メタ)アクリル酸エステル35～78重量%を用い、さらにスルホン酸含有モノマーを2～5重量%含むようにしたものも、使用できる。

この繊維も、乾熱収縮率が20%以上有するものである。

120～150℃で20%～50%の乾熱収縮性を発揮するアクリル系短繊維の具体的な製造方法をAタイプの一例を下記に詳述するが、Bタイプの場合やCタイプの場合も、ほぼ同様にして製造することができる。

重合体(I)の製造は、アクリロニトリル40重量%以上とハロゲン含有モノマー20～60重量%及び0.5～5重量%のスルホン酸含有モノマーを水系乳化重合又は溶液重合という公知の方法にて重合し、残存モノマーを除去後、紡糸溶剤へ溶解或いはそのまま紡糸原液とする工程が一般的であるが、以下の工程にて重合した重合体が紡糸時のボイドの生成が少なく染色後の光沢が失なわれないので好ましい。

重合体（I）は塩化ビニル、塩化ビニリデン、或いは臭化ビニル又はそれらの混合物からなるハロゲン含有モノマー20～60重量%とアクリロニトリルと少量の例えば0.5～5重量%のアリルスルホン酸ナトリウム、スチレンスルホン酸ナトリウム或いは2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウム等の染色性改良モノマーをジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド或いはジメチルアセトアミド等の有機溶剤中にてアゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル等の重合開始剤にて重合させる。

特に好ましくは、アリルスルホン酸ナトリウム5～40重量%、アクリロニトリル10～85重量%、ハロゲン含有モノマー10～50重量%の組成を有する重合体をジメチルホルムアミド中にて上記重合方法にて重合し、その重合体を含有したジメチルホルムアミド溶液中にて更にハロゲン含有モノマー20～60重量%及びアクリロニトリル及び必要ならばアリルスルホン酸ナトリウムを着色防止剤等他の添加剤の存在下で重合させる。

得られた重合ドープ中の未反応モノマーの除去をロータリーエバポレーター或いは回転薄膜式蒸発機を用いてなるべく低温にて行ない、その後重合体濃度を20～30重量%に調整し、添加剤の添加等を行ない重合体（I）の紡糸原液を得る。

一方、重合体（II）はアクリロニトリル30～75重量%、メチルアクリレート70～25重量%及びスルホン酸含有モノマー0～10重量%の重合体をジメチルホルムアミド中にて上記重合法にて重合し、得られた重合ドープ中の未反応モノマーを除去し、その後重合体（II）の濃度を20～30重量%に調整する。

次いで、重合体（I）と（II）の溶液を60～95重量部：5～40重量部の割合で混合して（混合する方法は公知のあらゆる方法が採用できる。）、紡糸原液を得る。紡糸原液は通常の紡糸口金より凝固浴中へ紡出される。凝

固浴は溶剤回収のコスト及び回収プロセスの簡略化の為に紡糸原液の有機溶剤と同じ有機溶剤の水溶液とするのが好ましく、有機溶剤濃度は40～70重量%、好ましくは50～65重量%であり、温度は15～35℃、好ましくは18～28℃とする。

紡糸原液を凝固浴中へ紡出し、凝固糸状は通常溶剤濃度の順次低下する数値の紡糸浴を通じて紡糸延伸をうける。紡糸延伸倍率は通常3倍以上、好ましくは4～10倍、更に好ましくは5～8倍である。紡糸延伸後50℃以上の水洗槽にて水洗し、前オイル付着後ホットローラー型或いは熱風乾燥機との併用の乾燥機にて乾燥、焼きつぶしをうける。この乾燥工程では、定長緊張乾燥よりも10%前後の若干の収縮を行なわせた方が乾燥、焼きつぶし効果及び機械的な無理の防止などの点で好ましい。

通常のレギュラーアクリル繊維では乾燥前に一次延伸を行なう方法が多く用いられているが、高収縮繊維の製造においては、乾燥後に一次延伸を行なった方が収縮性能、繊維の光沢や染色性という点でより効果的である。

一次延伸は湿熱60～110℃、好ましくは80～100℃であり、一次延伸倍率は重合体(I)中のハロゲン含有モノマーの量及び繊維中の重合体(II)の含有率によって異なってくるが、収縮性能、強度、光沢、染色性といった繊維性能及び操業性、生産性等より過延伸領域に入る直前の延伸倍率で行なう方がよい。

一次延伸倍率と繊維性能(ここでは収縮率)との関係を見ると、延伸倍率の低いところでは延伸倍率の増加とともに収縮率も増大していくが、延伸倍率がある倍率以上になると収縮率が飽和に達したり、或いは逆に延伸倍率の低下が生じる。この延伸倍率以上を過延伸領域と呼ぶ。この過延伸領域では収縮率の飽和及び低下はもちろんであるが、繊維の強伸度の低下、染色性の低下、単糸切れ等の欠点が発生してくる。

乾燥焼きつぶしの後かつ一次延伸前に一度大きな連続収縮例えば20～5

0%の収縮を行ない、次いで一次延伸を行なうという工程もとりうる。

一次延伸後の繊維は後オイル付着、機械クリンプの付与を行ない、100℃、好ましくは80℃以下の温度で収縮が生じないように乾燥する。

次いで、常法により、適当な繊維長にカットすることにより短繊維化する。

但し、Cタイプの場合には、一次延伸後、クリンプ付与前に、湿熱収縮・乾熱延伸工程を付与する。

具体的には、一次延伸後、引続き湿熱により繊維を収縮させる。温度は湿熱80℃～130℃、好ましくは90℃～115℃で行なう。低温での収縮では望む収縮率が得られない。高温での収縮では繊維間の膠着が激しく繊維物性、操業性に深刻な影響を及ぼす。収縮率は重合体(I)のハロゲン含有モノマーの量および繊維中の重合体(II)の含有率によって異なって来るが収縮性能、繊維性能および操業性、生産性等を考慮すると0.7～0.95倍程度が好ましい。

この湿熱収縮後、繊維に後オイル付着を行い、乾熱延伸を行う。延伸時の温度は80～140℃、好ましくは90～110℃で行なう。延伸温度が低すぎると延伸倍率が充分でなく、低倍率で繊維に白化・単糸切れ等の不都合が生じる。逆に延伸温度が高すぎると単繊維間の膠着、熱による黄変等が見られる他、乾熱収縮性能に悪影響を及ぼす。

以上の方法によって、本発明において染色するための原糸として好適に用いられる、120～150℃で20%～50%の乾熱収縮性を発揮するアクリル系短繊維を製造することができる。

本発明で用いられるカチオン染料とは、陽性電荷を持つものであって、スルホン酸基やカルボン酸基等の陰性電荷を持つ繊維に吸着するものであり、特にアクリル系繊維に顕著にイオン吸着する。例えばメーカー名 Nichilon 染料等が挙げられる。

中でも、低温で染色しても繊維に吸着するスピードが速い染料が好ましく、例えばインデックス・ミクスチャー (I m i x .) がC以上のものが好ましく、特にB以上のものが好ましい。

染料の濃度は、特に制限されるものではないが、例えば、繊維重量当たり、5重量%以下が好適に用いられる。

染色温度は、80℃以下であり、好ましくは75℃以下、特に好ましくは70℃以下である。80℃以下の低温で染色することによって、染色後の残留収縮性を高く維持することが可能となる。

染色時間は、一般にされているよりも、30～50%長くするのが好ましく、例えば、30～60分程度が好ましいが、これらに限られるものではない。

また、例えば黒などの濃色に染色する場合には、エーテル系シアン化合物等の促染剤を使用することが好ましい。

促染剤の濃度は、特に制限されるものではないが、例えば、繊維重量当たり、10重量%以下が好適に用いられる。また、5重量%以下で、残収縮の減少を抑えられるため、特に好ましい。

染色の際の、アクリル系短繊維の詰め込み密度は、短繊維の収縮を物理的に抑制し得る程度であることが好ましく、例えば、 0.20 g/cm^3 以上が好ましく、より好ましくは 0.30 g/cm^3 以上、更に好ましくは 0.35 g/cm^3 以上である。但し、物理的に収縮を制限できる効果を奏する点では、 0.37 g/cm^3 以上、特に 0.45 g/cm^3 以上であることが好ましい。

染色後のソーピングは、アクリル系短繊維の収縮をできるだけ抑制し得る程度であることが好ましく、例えば、70℃以下で、30分以下であることが好ましい。但し、ソーピング効果を最大限利用する観点からは、65℃以上、20分以上であることが好ましい。

ソーピング後の乾燥は、アクリル系短繊維の収縮防止の観点からは、90℃以下で行うことが好ましい。さらに好ましくは、80℃以下である。

上記の、詰め込み密度、ソーピング条件、乾燥条件を最適化することにより、染色から乾燥までのアクリル系短繊維の収縮率を、5%以下（中・濃色の場合、8%以下）に抑えることが可能となる。

尚、本願発明で用いられるアクリル系短繊維は、他の繊維と混紡した後に、染色することができ、また染色後に、他の繊維と混紡して製品化に用いることもできる。

本発明で得られたアクリル系短繊維は、低温でも高い乾熱収縮性を維持している。特に、乾熱残留収縮率が、120～130℃で14%以上であるものは、ハイパイル製品に好適である。

実施例

以下に、実施例を示すが、それに先だって、実施例におけるアクリル系短繊維の評価方法を示す。

（洗濯堅牢度）

J I S L 0 8 4 4 （A-2号）

（水堅牢度）

J I S L 0 8 4 6 A法

（摩擦堅牢度）

J I S L 0 8 4 9 . 1 . 2 学振型摩擦試験

（耐光堅牢度）

J I S L 0 8 4 2 （紫外線カーボンアーク灯光試験）

（汗堅牢度）

J I S L 0 8 4 8 A法

（昇華堅牢度）

J I S L 0 8 7 9 (乾熱処理に対する堅牢度試験)

(ドライクリーニング堅牢度)

J I S L 0 8 6 0 A法

(目標色相の達成度)

○ ; 目標とする色相を達成。

× ; 目標とする色相を未達成。

実施例 1

(濃色の染色)

下記の (I) 及び (II) の重合体溶液を、公知のあらゆる方法で混合して紡糸原液とし、その紡糸原液で紡糸した糸条を、通常の方法にて紡糸延伸した後乾燥させ、湿熱一次延伸、収縮を経て、オイル付着後の繊維に対して乾熱延伸をかけ、常法にて、短繊維化することによって、150℃・5分間の乾熱条件下で、37%の乾熱収縮性を発揮するアクリル系短繊維を得た。

(I) アクリロニトリル55重量%と、ハロゲン含有モノマーである塩化ビニリデン42重量%及びスルホン酸含有モノマー3重量%とからなる重合体 ; 70重量部

(II) アクリロニトリル50重量%とメチルアクリレート48重量%と、スルホン酸含有モノマー2重量%からなる重合体 ; 30重量部

このアクリル系短繊維を、オーバーマイヤー染色機に0.37g/cm³の密度で詰め込み、最高温度72℃にて60分間染色を行った。染料としては、I mix. Bの黒色染料(日成化成株式会社製 Nichilon Black)を、繊維重量当たり4.5重量%の濃度で用い、促染剤として芳香族エーテル系シアン化合物キャリアジンK(日成化成株式会社製)を、繊維重量当たり3.0重量%使用した。

ソーピングは、65℃で30分間行い、90℃で5分間、乾燥を行った。

尚、目標色相は、黒(RAL-K1 RAL9004)である。

実施例 2

(中色の染色)

実施例 1 で用いた、150℃・5分間の乾熱条件下で37%の乾熱収縮性を発揮するアクリル系短繊維を、オーバーマイヤー染色機に0.37g/cm³の密度で詰め込み、最高温度70℃にて30分間染色を行った。染料としては、I mix. A～Bの黄色系染料（日成化成株式会社製 Nichilon OrangeGL, Nichilon RedGLおよび Nichilon BlueGLのブレンド品）を、繊維重量当たり0.915重量%の濃度で用いた。

ソーピングは、65℃で20分間行い、90℃で5分間、乾燥を行った。

尚、目標色相は、メロンイエロウ（RAL-K1 RAL1028）である。

実施例 3

(濃色の染色)

実施例 1 で用いた、150℃・5分間の乾熱条件下で37%の乾熱収縮性を発揮するアクリル系短繊維を、オーバーマイヤー染色機に0.37g/cm³の密度で詰め込み、最高温度70℃にて60分間染色を行った。染料としては、I mix. A～Bの青色系染料（日成化成株式会社製 Nichilon OrangeGL, Nichilon RedGLおよび Nichilon BlueGLのブレンド品）を、繊維重量当たり2.78重量%の濃度で用いた。

ソーピングは、65℃で20分間行い、90℃で5分間、乾燥を行った。

尚、目標色相は、ナイトブルー（RAL-K1 RAL5022）である。

実施例 1～3のそれぞれにおける残留収縮率等を評価した結果を表1に示す。

表 1

評価項目	染色工程後の発生収縮率 (%)	染色物乾熱残留収縮率 (%) 150℃ 5分間	染色堅牢度					耐光性 20時間	目標色相の達成度
			洗濯堅牢度		摩擦堅牢度				
			綿	絹	乾	湿			
実施例 1	7.1	26.0	5	5	5	3	4	○	
実施例 2	2.2	30.0	5	5	5	4-5	4	○	
実施例 3	4.9	28.5	5	4	4	2-3	4	○	

表 1 から分かる通り、実施例 1～3 のアクリル系短繊維は、目標の色相が得られるとともに、乾熱残留収縮率には余裕があり、ハイパイル、ボア製品用の収縮綿として、好適であった。

また、実施例 1～3 のアクリル系短繊維を用いて、製造したハイパイル、ボア製品は、当該アクリル系短繊維が十分に収縮するため、非常に好適な風合いを有していた。

実施例 4～12

(濃色の染色)

実施例 1～3 で用いたものと同様の組成を用い、延伸条件を調整して、120・5分間、130℃・5分間、150℃・5分間の乾熱条件下で、26.0%、30.5%、37.1%の乾熱収縮性を発揮するアクリル系短繊維を得た。これを、オーバーマイヤー染色機に0.45g/cm³の密度で詰め込み、最高温度65℃にて40分間染色を行った。染料の種類、染色濃度としては、表 2 記載のものを用いた。

表 2

	色	浴比	染料条件		詰込 密度 (g/cm ³)	染色条件		ソーピング条件		乾燥条件	
			濃度 (%wf ^{*1})	酢酸 (cc)		最高 温度 (°C)	時間 (分)	湯洗+水洗	温度 (°C)	時間 (分)	
実	4	1:10	1.5	2	0.45	65	40	60°C×15分+水洗	80	5	
	5	1:10	0.8	2	0.45	65	40	60°C×15分+水洗	80	5	
	6	1:10	1.3	2	0.45	65	40	60°C×15分+水洗	80	5	
施	7	1:10	2	2	0.45	65	40	60°C×15分+水洗	80	5	
	8	1:10	1	2	0.45	65	40	60°C×15分+水洗	80	5	
	9	1:10	0.4	2	0.45	65	40	60°C×15分+水洗	80	5	
例	10	1:10	1.1	2	0.45	65	40	60°C×15分+水洗	80	5	
	11	1:10	0.5	2	0.45	65	40	60°C×15分+水洗	80	5	
	12	1:10	0.2	2	0.45	65	40	60°C×15分+水洗	80	5	

* 1 : 繊維重量当たりの濃度

残留収縮率等を評価した結果を表 3 に示す。

表 3

		色	染色工程後 の 発生収縮率 (%)	5 分間乾熱処理後の 乾熱残留収縮率 (%)		
				乾熱温度 (°C)		
				1 2 0	1 3 0	1 5 0
対象原綿		ナシ	—	2 6	3 0.5	3 7.1
実 施 例	4	Carmin Red	9.5	1 7.5	2 0.3	2 5.9
	5	Telemagenta	5.6	1 4.7	2 1.5	2 8.7
	6	Melon Yellow	5.3	1 9	2 6	3 2.6
	7	Night Blue	4.7	1 9.5	2 5.9	3 5.5

表 3 から分かるとおり、本発明の方法で染色したアクリル系短繊維は、染色後も、十分な乾熱収縮性を有しており、特に、ハイパイル製品にも好適な 1 4 % 以上の乾熱残留収縮性を有するものも得られた。また、染色後の堅牢度を、ソーピングをしない場合とソーピングをした場合について、それぞれ評価した結果を、表 4 - 1、表 4 - 2 に示す。

表 4 - 1

色	洗濯堅牢度			水堅牢度			摩擦堅牢度		耐光堅牢度
	原布変退色	移染 絹 綿	液脱落	原布変退色	移染 絹 綿	液脱落	乾	湿	
4	Carmine Red ワビシカ & 乾燥後	5 4-5	5 5	2 2-3	5 5	5	4-5 4-5	3 3-4	5
	Telemagenta ワビシカ & 乾燥後	5 5	5 5	2-3 2-3	5 5	5	4-5 4-5	3-4 3-4	5
6	Melon Yellow ワビシカ & 乾燥後	5 5	5 5	2-3 3	5 5	5	4-5 5	3-4 4	5
	Night Blue ワビシカ & 乾燥後	5 5	4 5	1-2 3	4-5 5	5	4 4-5	3 3	5 5
8	Leaf Green ワビシカ & 乾燥後	5 5	5 4-5	2-3 3	5 4-5	5	5 4-5	3 3-4	5
	Pale Green ワビシカ & 乾燥後	5 5	5 5	2-3 3-4	5 5	5	5 5	4-5 4-5	5
10	Deep Orange ワビシカ & 乾燥後	5 5	5 5	3 3	5 5	5	5 4-5	3-4 4	5
	Pastel Violet ワビシカ & 乾燥後	5 5	5 5	4 4-5	5 5	5	5 5	4 4-5	5
12	Pastel Blue ワビシカ & 乾燥後	5 5	5 5	4 4	5 5	5	5 5	4 4-5	5

実 施 例

表 4 - 2

上段： ソ-ピ-ンク 無	汗堅牢度						昇華 堅牢度		ドライクリーニング堅牢度				
	酸性			アルカリ性			原布 変退 色	移 染	原布 変退 色	マルチアハ-汚染			
	原布 変退 色	移染 絹 綿	液 脱 落	原布 変退 色	移染 絹 綿	液 脱 落							
下段： ソ-ピ-ンク 有	4	4	4-5	3-4	5	4	4-5	3-4	4-5	5	4-5	4以上	
	5	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5	4-5	4以上	
	6	5	4-5	4-5	5	5	4-5	5	4-5	5	4-5	4以上	
	7	5	3	3-4	4	5	3	3-4	4-5	3-4	5	4	絹3, 綿3, その他4以上
		5	5	4-5	5	5	5	4-5	5	4-5	5	4-5	
	8	5	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5	4-5	4以上
	9	5	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5	4-5	4以上
	10	5	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5	4-5	4以上
	11	5	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5	4-5	4以上
	12	5	5	5	5	5	5	5	5	4-5	5	4-5	4以上

表 4 - 1、表 4 - 2 から分かるとおり、本発明の方法で染色したアクリル系短繊維は、染色堅牢度も充分であった。

比較例 1 ~ 2

実施例 4 で得られたアクリル系短繊維を、85℃及び90℃の温浴で処理した結果を、表 5 に示す。

表 5

比較例	温浴処理条件	処理後の 発生収縮率 (%)	乾熱残留収縮率 (%)	
			130℃×5 分間	150℃×5 分間
1	85℃×30 分間	20.6	2.8	10
2	90℃×30 分間	24.2	2.1	11.4

表 5 から分かる通り、80℃を超える高温で処理した場合、処理によって、かなり収縮が進み、処理後の乾熱残留収縮率は、実施例のものにくらべて、劣ってた。

産業上の利用可能性

本発明のアクリル系短繊維は、濃色、淡色に拘わらず、目標の色相及び、堅牢度を有し、かつ残留収縮率の高いものである。その結果、乾熱条件下で収縮させる用途にも使用可能である。

請求の範囲

1. 乾熱収縮性を発揮するアクリル系短繊維が、80℃以下の温浴にてカチオン染料で染色された、アクリル系短繊維。
2. 乾熱収縮性を発揮するアクリル系短繊維が、120～150℃で20～50%の乾熱収縮性を満たすものであることを特徴とする請求項1記載のアクリル系短繊維。
3. 乾熱残留収縮率が、120～130℃で14%以上であることを特徴とする請求項1または2記載のアクリル系短繊維。
4. アクリル系短繊維を、カチオン染料を用いて温浴染色するアクリル系短繊維の染色方法において、アクリル系短繊維として、120～150℃で20%～50%の乾熱収縮性を発揮する短繊維を用い、80℃以下の温浴にて染色することを特徴とするアクリル系短繊維の染色方法。
5. 温浴へのアクリル系短繊維の詰め込み密度を、0.2g/cm³以上とすることを特徴とする請求項4記載のアクリル系短繊維の染色方法。

補正書の請求の範囲

[2002年5月31日 (31. 05. 02) 国際事務局受理：出願当初の請求の範囲
1,3及び5は補正された；出願当初の請求の範囲2は取り下げられた；
新しい請求の範囲6が加えられた；他の請求の範囲は変更なし。(1頁)]

1. (補正後) 120～150℃で20～50%の乾熱収縮性を発揮するアクリル系短繊維が、80℃以下の温浴にてカチオン染料で染色されたことを特徴とするアクリル系短繊維。
2. (削除)
3. (補正後) 乾熱残留収縮率が、120～130℃で14%以上である請求項1記載のアクリル系短繊維。
4. アクリル系短繊維を、カチオン染料を用いて温浴染色するアクリル系短繊維の染色方法において、アクリル系短繊維として、120～150℃で20%～50%の乾熱収縮性を発揮する短繊維を用い、80℃以下の温浴にて染色することを特徴とするアクリル系短繊維の染色方法。
5. (補正後) 温浴へのアクリル系短繊維の詰め込み密度を、 0.2 g/cm^3 以上とする請求項4記載のアクリル系短繊維の染色方法。
6. (追加) 乾熱収縮性を発揮するアクリル系短繊維が、80℃以下の温浴にてカチオン染料で染色され、かつ乾熱残留収縮率が、120～130℃で14%以上であることを特徴とするアクリル系短繊維。

条約第19条(1)に基づく説明書

請求の範囲第1項は、特定範囲の乾熱収縮性を発揮するアクリル系短繊維に限定した。第3項は第2項の削除に伴い補正を行った。第5項は「ことを特徴とする」を削除した。第6項は第1項及び第3項の補正に伴い新たに追加した。

本願発明は、乾熱収縮性を発揮するアクリル系短繊維を、特定条件で温浴染色することにより、高い乾熱収縮性を維持したアクリル系短繊維を得るものであるが、各引用文献には乾熱収縮性に関する記載はなされていない。引用文献3には、アクリル繊維に乾熱を作用させる記載はあるが、繊維特性としての乾熱収縮性とは乾熱の意味が異なることは明らかである。

そして、乾熱収縮性を特定することによる請求の範囲の補正は、本願発明と各引用文献との相違を、より明確にするものである。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP01/11604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ D06P3/76

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ D06P3/76

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI (DIALOG)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 49-110981, A (Toray Industries, Inc.), 22 October, 1974 (22.10.74), Claims; page 3, upper left column, line 13 to upper right column, line 4 (Family: none)	1-5
X	JP, 48-19883, A (Toray Industries, Inc.), 13 March, 1973 (13.03.73), Claims; page 4, upper left column, line 12 to upper right column, line 10 (Family: none)	1-5
X	JP, 49-12178, A (Japan Exlan Co., Ltd.), 02 February, 1974 (02.02.74), Claims; page 2, lower right column, lines 3 to 9 (Family: none)	1-5
X	JP, 44-28273, B1 (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 21 November, 1969 (21.11.69), Claims; page 2, right column, lines 15 to 19 (Family: none)	1-5

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family</p>
--	---

Date of the actual completion of the international search 27 March, 2002 (27.03.02)	Date of mailing of the international search report 09 April, 2002 (09.04.02)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
--	--------------------

Facsimile No.	Telephone No.
---------------	---------------

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D06P3/76

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ D06P3/76

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
WPI (DIALOG)


C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 49-110981 A(東レ株式会社) 1974. 10. 22 特許請求の範囲、第3頁左上欄第13行-右上欄第4行 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 48-19883 A(東レ株式会社) 1973. 03. 13 特許請求の範囲、第4頁左上欄第12行-右上欄第10行 (ファミリーなし)	1-5
X	JP 49-12178 A(日本エクスラン工業株式会社) 1974. 02. 02 特許請求の範囲、第2頁右下欄第3-9行 (ファミリーなし)	1-5

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 27. 03. 02	国際調査報告の発送日 09. 04. 02
--------------------------	---------------------------------

国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 松本 直子 電話番号 03-3581-1101 内線 3443	4H 3036 
--	--	--

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 44-28273 B1(三菱レイヨン株式会社) 1969. 11. 21 特許請求の範囲、第2頁右欄第15-19行 (ファミリーなし)	1-5