

(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
2018年3月29日(29.03.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/055868 A1

(51) 国際特許分類:
D01F 8/08 (2006.01) *D06M 101/28* (2006.01)
D06M 11/63 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2017/024129

(22) 国際出願日: 2017年6月30日(30.06.2017)

(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 2016-187321 2016年9月26日(26.09.2016) JP

(71) 出願人: 東洋紡株式会社(Toyobo Co., Ltd.)
[JP/JP]; 〒5308230 大阪府大阪市北区堂島浜
二丁目2番8号 Osaka (JP). 日本エクス
ラン工業株式会社(Japan Exlan Company
Limited) [JP/JP]; 〒5300004 大阪府大阪市北
区堂島浜2丁目2番8号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 小野 宏(Ono, Hiroshi); 〒5308230 大
阪府大阪市北区堂島浜二丁目2番8号
東洋紡株式会社内 Osaka (JP). 中村 成明
(Nakamura, Nariaki); 〒7048510 岡山県岡
山市東区金岡東町3丁目3番1号 日本エク
スラン工業株式会社内 Okayama (JP). 家野 正
雄(Ieno, Masao); 〒7048510 岡山県岡山市東
区金岡東町3丁目3番1号 日本エクス
ラン工業株式会社内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 風早 信昭, 外(Kazahaya, Nobuaki et
al.); 〒5500001 大阪府大阪市西区土佐堀1丁目
6番20号 新栄ビル 6階 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: HYGROSCOPIC HEAT-GENERATING FIBER

(54) 発明の名称: 吸湿発熱性繊維

(57) Abstract: Provided is a hygroscopic heat-generating fiber, which exhibits a rapid initial temperature rise related to hygroscopic heat generation, and has a high level of bulkiness. The hygroscopic heat-generating fiber comprises: a surface layer portion having a crosslinked structure and a Na salt- or K salt-type carboxyl group; and a core portion which has a side-by-side structure and is composed of two kinds of acrylonitrile polymers having different acrylonitrile contents. The hygroscopic heat-generating fiber is characterized in that the surface layer portion occupies at least 5% and less than 20% of the area of a cross section of the composite fiber, and the saturated moisture absorption rate is at least 20% in an environment in which the temperature is 20°C and the relative humidity is 65%.

(57) 要約: 吸湿発熱性に関して初期の温度の立ち上がりの速さを有し、しかも高いレベルの嵩高性を有する吸湿発熱性繊維を提供する。架橋構造及びNa塩型又はK塩型のカルボキシル基を有する表層部と、アクリロニトリル含有率が異なる二種類のアクリロニトリル系重合体からなるサイドバイサイド型構造の中心部とからなる複合繊維であって、複合繊維の横断面における表層部の占める面積が5%以上20%未満であり、かつ、20°C、相対湿度65%の環境下における飽和吸湿率が20%以上であることを特徴とする吸湿発熱性繊維。



WO 2018/055868 A1

明 細 書

発明の名称： 吸湿発熱性繊維

技術分野

[0001] 本発明は、吸湿発熱性に関して初期の温度の立ち上がりの速さを有し、しかも高いレベルの嵩高性を有する、人体に対して快適な暖かい環境を早期に実感することができる吸湿発熱性繊維に関する。

背景技術

[0002] 吸湿発熱性繊維としては、架橋アクリレート系繊維が衣料分野や産業資材分野で最も広く使用されている。かかる架橋アクリレート系繊維は、pH緩衝性、制電性、保水性等の調和機能や高吸湿率、高吸湿速度、高吸湿率差あるいはそれに由来する調温・調湿機能を有することが知られている（例えば、特許文献1、2）。

[0003] しかしながら、架橋アクリレート系繊維は、高吸湿率を有するため、その吸湿した水分によって嵩高性及び形態安定性が低下するという特徴を有している。このため、カード加工が難しく、また、中綿などの嵩高性が求められる用途等への展開が進まない状況にあった。

[0004] かかる状況に対して、出願人は、2種類のアクリロニトリル系重合体からなるサイド・バイ・サイド構造を有するアクリロニトリル系繊維に窒素含有化合物による架橋処理および加水分解処理を施して得られた架橋アクリレート系繊維を提案した（特許文献3）。この繊維は、吸湿発熱性と嵩高性を実用的なレベルで併せ持つが、嵩高性の高さからMg、Caなどの多価金属塩型の架橋アクリレート系繊維を採用しているため、吸湿発熱性に関して吸湿後に短時間で高い温度に上昇しにくく、布団の中綿などに使用した場合に使用者が暖かさをすぐに実感できないという問題があり、さらなる改善の余地があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平7－216730号公報

特許文献2：特開平5－132858号公報

特許文献3：WO2015／041275号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、かかる特許文献3を含む従来技術の問題を解消するために創案されたものであり、吸湿発熱性に関して初期の発熱温度の立ち上がりの速さを有し、しかも高いレベルの嵩高性を有する吸湿発熱性繊維を提供することにある。

[0007] 本発明者は、上記の目的を達成するために鋭意検討した結果、架橋ポリアクリレート系繊維としてNa塩型またはK塩型を採用して初期の吸湿発熱性を高めるとともに、Na塩型またはK塩型の欠点である嵩高性の低さを、吸湿発熱性を発現する表層部を小さくした特定の複合構造と、表層部のカルボキシル基量を高める技術とを採用して補うことにより、高い嵩高性を維持しながら吸湿発熱性による初期の高い上昇温度を発現できることを見出し、本発明の完成に至った。

[0008] 具体的には、架橋ポリアクリレート系繊維として吸湿発熱性に関してMg塩型又はCa塩型の多価金属塩型より優れるNa塩型又はK塩型のアルカリ金属塩型を採用したうえで、中心部を特定の二種類のアクリロニトリル系重合体からなるサイドバイサイド構造とし、その周囲の吸湿発熱性を発揮する表層部を極力小さくして嵩高性を高めた複合構造をとり、表層部の形成にあたり加水分解処理を従来より低濃度のアルカリ金属化合物の緩い条件で行い、その後の酸処理を従来より高温での厳しい条件で行うことにより、狭い表層部でも従来より高濃度でカルボキシル基を存在させて高い吸湿発熱性を発現させることができることを見出した。

[0009] なお、ISO18782：2015の測定方法及び条件に準拠して測定したNa塩型またはMg塩型の架橋ポリアクリレート系繊維の経過時間ごとの温度の推移を示すグラフを図1に示す。図1からわかるように、架橋ポリア

クリレート系繊維の吸湿発熱性に基づく初期の立ち上がり温度に関してNa塩型がMg塩型より優れていることがわかる。

[0010] 即ち、本発明は、上記の知見に基づいて完成されたものであり、以下の（１）～（４）の構成を有するものである。

（１）架橋構造及びNa塩型又はK塩型のカルボキシル基を有する表層部と、アクリロニトリル含有率が異なる二種類のアクリロニトリル系重合体からなるサイドバイサイド型構造の中心部とからなる複合繊維であって、複合繊維の横断面における表層部の占める面積が５％以上２０％未満であり、かつ、２０℃、相対湿度６５％の環境下における飽和吸湿率が２０％以上であることを特徴とする吸湿発熱性繊維。

（２）全カルボキシル基量が 3.5 mmol/g 以上であることを特徴とする（１）に記載の吸湿発熱性繊維。

（３）ISO 18782：2015に準拠して測定した上昇温度が４～１０℃であることを特徴とする（１）又は（２）に記載の吸湿発熱性繊維。

（４）比容積が $15\sim50\text{ cm}^3/\text{g}$ であることを特徴とする（１）～（３）のいずれかに記載の吸湿発熱性繊維。

発明の効果

[0011] 本発明の吸湿発熱性繊維は、従来のMg塩型およびCa塩型等の多価金属塩型架橋ポリアクリレート系繊維では達成できなかった、吸湿発熱性による初期の高い上昇温度を有するとともに、高レベルの嵩高性を併せ持つという効果を有する。かかる効果は、Na塩型またはK塩型の架橋ポリアクリレート系繊維が持つ早期に高い上昇温度を示す吸湿発熱性と特定の複合構造と高濃度のカルボキシル基量の存在からもたらされるものである。本発明の吸湿発熱性繊維は、その高い嵩高性と迅速に温度上昇する高い吸湿発熱性により取り込んでいる大量の湿った空気を迅速に吸湿発熱させてすぐに低湿度の暖かい空気に変化させることが可能であるため、寝装品、秋冬アウトドア衣料の中綿として使用されると、装着者は極めて速い段階で暖かさと保温性を実感することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1] I S O 1 8 7 8 2 : 2 0 1 5 の測定方法及び条件に準拠して測定した N a 塩型または M g 塩型の架橋ポリアクリレート系繊維の経過時間ごとの温度の推移を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0013] 以下に本発明の吸湿発熱性繊維を詳細に説明する。

[0014] 本発明の吸湿発熱性繊維は、架橋構造及び N a 塩型又は K 塩型のカルボキシル基を有する表層部と、アクリロニトリル含有率が異なる二種類のアクリロニトリル系重合体からなるサイドバイサイド型構造の中心部とからなる複合繊維であって、複合繊維の横断面における表層部の占める面積が 5 % 以上 2 0 % 未満であり、かつ、2 0 ℃、相対湿度 6 5 % の環境下における飽和吸湿率が 2 0 % 以上であることを特徴とする。かかる特徴により、迅速に吸湿して高い発熱性を示す吸湿発熱性と、持続的な保温性をもたらす嵩高性との両方を高いレベルでもたらすものである。

[0015] 本発明の吸湿発熱性繊維は、一価金属の N a 塩型または K 塩型のカルボキシル基を有する架橋ポリアクリレート系繊維であることが必要である。M g 塩型または C a 塩型の二価金属塩型は、高い吸湿発熱性を持ちながら、嵩高性も適度に高いが、吸湿発熱時の初期の上昇温度が低いため、早期に暖かさや保温性を実感することを希望する場合には問題がある。また、Z n 塩型等の他の二価金属塩型では、そもそも吸湿発熱性に劣り、快適な環境が得られないため、好ましくない。N a 塩型または K 塩型の一価の金属塩型は、吸湿発熱時の初期の上昇温度が高いため、早期に暖かさを実感することができる。但し、N a 塩型または K 塩型の架橋ポリアクリレート系繊維は、通常の繊維形態では、嵩高性が不足し、保温性が持続できないため、本発明では後述するような特殊な複合構造をとる。

[0016] 本発明の吸湿発熱性繊維は、架橋構造および N a 塩型または K 塩型のカルボキシル基を有する表層部と、アクリロニトリル含有率が異なる二種類のアクリロニトリル系重合体からなるサイドバイサイド型構造の中心部とからな

る複合繊維であり、複合繊維の横断面における表層部の占める面積が5%以上20%未満であることが必要である。本発明の吸湿発熱性繊維では、中心部とその周囲の表層部からなる複合構造を有しており、中心部で硬い構造をできるだけ大きく作ることにより嵩高性の向上に寄与させ、表層部で架橋構造およびNa塩型またはK塩型のカルボキシル基を存在させることにより高い吸湿発熱性の役割を担うようにしていることが特徴である。本発明では、吸湿発熱性繊維の横断面における表層部の占める面積を20%未満と極力少なくしているため、高い吸湿発熱性を実現できないように思われるが、後述するような方法で少ない表層部でもカルボキシル基量を増加しているため、高い吸湿発熱性を発現することができる。但し、表層部の占める面積が5%未満では、十分に高い吸湿発熱性を発揮できないため、好ましくない。本発明の吸湿発熱性繊維は、全カルボキシル基量に関して3.5 mmol/g以上有することができ、最大10 mmol/g程度まで可能である。実際には、このカルボキシル基量は、実質的に全量が表層部に存在する。また、後述の実施例で規定した吸湿率に関して20%以上、さらには30%以上を達成することができ、最大70%程度まで可能である。

[0017] 本発明の吸湿発熱性繊維は、原料繊維としてアクリロニトリル系繊維を使用し、アクリロニトリル系繊維は、アクリロニトリル系重合体から公知の方法で製造されることができる。アクリロニトリル系重合体は、アクリロニトリルが50重量%以上であることが好ましく、より好ましくは80重量%以上である。アクリロニトリルの含有量が少ない場合は、架橋構造が少なくなり、繊維物性が低下するおそれがある。架橋構造は、アクリロニトリル系重合体のニトリル基とヒドラジン系化合物等の窒素含有化合物を反応させることによって繊維中に導入されることができる。

[0018] 本発明の吸湿発熱性繊維は、アクリロニトリル含有率が異なる2種のアクリロニトリル系重合体をサイドバイサイドで接合した複合構造を有する。このようにアクリロニトリル含有率に差を持たせた2種のアクリロニトリル重合体をサイドバイサイドで配置することにより加水分解処理時の収縮の度合

いに差が発生して捲縮を発現させることができ、結果として嵩高性の向上に寄与することができる。なお、嵩高性を十分に向上させるためには、2種のアクリロニトリル系重合体間のアクリロニトリル含有率の差は1～8重量%、さらには1～5重量%であることが好ましく、2種のアクリロニトリル系重合体の複合比率（重量比）は20／80～80／20、さらには30／70～70／30であることが好ましい。

[0019] 上記のような複合構造の繊維に対して表層部に架橋構造が導入される。架橋構造の導入には、従来公知の架橋剤を使用してもよいが、架橋構造の導入効率の点から窒素含有化合物を使用することが好ましい。窒素含有化合物としては、2個以上の1級アミノ基を有するアミノ化合物やヒドラジン系化合物を使用することが好ましい。2個以上の1級アミノ基を有するアミノ化合物としては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのジアミン系化合物、ジエチレントリアミン、3，3'－イミノビス（プロピルアミン）、N－メチル－3，3'－イミノビス（プロピルアミン）などのトリアミン系化合物、トリエチレンテトラミン、N，N'－ビス（3－アミノプロピル）－1，3－プロピレンジアミン、N，N'－ビス（3－アミノプロピル）－1，4－ブチレンジアミンなどのテトラミン系化合物、ポリビニルアミン、ポリアリルアミンなどであって2個以上の1級アミノ基を有するポリアミン系化合物などが例示される。また、ヒドラジン系化合物としては、水加ヒドラジン、硫酸ヒドラジン、塩酸ヒドラジン、臭化水素酸ヒドラジン、ヒドラジンカーボネートなどが例示される。なお、1分子中の窒素原子の数の上限は特に限定されないが、12個以下であることが好ましく、さらに好ましくは6個以下であり、特に好ましくは4個以下である。1分子中の窒素原子の数が上記上限を超えると、架橋剤分子が大きくなり、繊維内に架橋構造を導入しにくくなる場合がある。架橋構造を導入する条件としては、特に限定されるものではなく、採用する架橋剤とアクリロニトリル系繊維との反応性や架橋構造の量などを勘案し、適宜選定することができる。例えば、架橋剤としてヒドラジン系化合物を用いる場合は、ヒドラジン濃度として0.1～

10重量%となるように上記のヒドラジン系化合物を添加した水溶液に、上述したアクリロニトリル系繊維を浸漬し、80～150℃、2～10時間で処理する方法などが挙げられる。

[0020] 架橋構造が導入された後は、アルカリ性金属化合物による加水分解処理が施され、繊維の表層部に存在しているニトリル基が加水分解され、カルボキシル基が形成される。具体的な処理条件としては、上述したカルボキシル基量などを勘案し、処理薬剤の濃度、反応温度、反応時間等の諸条件を適宜設定すればよいが、好ましくは0.5～10重量%、さらに好ましくは1～5重量%の処理薬剤水溶液中、温度80～150℃で2～10時間処理する手段が工業的、繊維物性的にも好ましい。本発明においては、上述の架橋導入処理および加水分解処理は、上述のように順に行なうより、それぞれの処理薬剤を混合した水溶液を用いて、一括して同時処理することが好ましい。さらに、本発明では、この同時処理において、従来より低濃度のアルカリ金属化合物の緩い条件で行い、その後の酸処理を従来より高温での厳しい条件で行なうことが好ましい。このようにすることにより、本発明の吸湿発熱性繊維は、狭い表層部に従来より多くのカルボキシル基が存在し、中心部に比較的硬いアクリロニトリル系重合体が温存された構造をとることができる。

[0021] 形成されたカルボキシル基には、そのカウンターイオンが水素イオン以外の陽イオンである塩型カルボキシル基と、そのカウンターイオンが水素イオンであるH型カルボキシル基がある。高い吸湿率を得るためにカルボキシル基の50%以上を塩型カルボキシル基とすることが望ましい。塩型カルボキシル基を構成する陽イオンは、ナトリウムまたはカリウムのアルカリ金属である。多価の金属イオンであるマグネシウム、カルシウム、亜鉛などを採用した場合には、嵩高性が高いが、吸湿による初期の上昇温度が低いため、好ましくない。例えば、本発明の吸湿発熱性繊維は、アクリロニトリル含有率が異なる二種類のアクリロニトリル系重合体をサイド・バイ・サイドに接合したアクリロニトリル系繊維に対して、上述したような本発明に特有の条件で架橋導入、加水分解を施して、カルボキシル基を形成し、カウンターイオ

ンにナトリウムまたはカリウムを選択すると得られる。

[0022] 塩型カルボキシル基とH型カルボキシル基との比率を上記の範囲に調整する方法としては、硝酸塩、硫酸塩、塩酸塩などの金属塩によるイオン交換処理、硝酸、硫酸、塩酸、蟻酸などによる酸処理、あるいは、アルカリ性金属化合物などによるpH調整処理などを施す方法が挙げられる。

[0023] 本発明の吸湿発熱性繊維は、横断面における表層部の占める面積が5%以上20%未満、好ましくは10%以上20%未満である。表層部の面積が上記範囲未満であると、繊維中にカルボキシル基を十分に存在させることができず、高い吸湿発熱性を発揮することができない。また、上記範囲を超えると、吸湿で繊維がへたりやすくなり、嵩高性に問題を生じる。本発明の繊維の表層部の占める面積は極めて少なく、カルボキシル基が実質的に存在しない中心部の面積が多くを占めるため、吸湿による繊維のへたりやNa塩型やK塩型を採用したことによる嵩高性の低下の影響が小さく、高い嵩高性を達成することができる。また、Na塩型またはK塩型の架橋ポリアクリレート系繊維は、図1に示すようにMg塩型等の二価の金属塩と比べて高い吸湿発熱性（特に初期の上昇温度）の特徴を有しており、本発明では、その特徴をそのまま享受することができる。

[0024] 本発明の吸湿発熱性繊維は、上述の特殊な複合構造のNa塩型またはK塩型の架橋ポリアクリレート系繊維からなるので、20℃×65%RHの環境下で5分以内に6.0～40%の範囲の吸湿率を容易に達成することができる。特に、本発明の吸湿発熱性繊維は、人間の肌が接触したときの最初の5分以内に高い吸湿発熱効果（高い上昇温度）を実感することができる。

[0025] また、本発明の吸湿発熱性繊維は、上述の特殊な複合構造のNa塩型またはK塩型の架橋ポリアクリレート系繊維からなるので、50～100cm³/gの範囲の比容積を達成することができる。このような高い嵩高性は、特殊な複合構造のNa塩型またはK塩型の架橋ポリアクリレート系繊維が持つ高い嵩高性によってもたらされる。比容積が低い場合、十分な空気を取り込んでいないために保温性が不十分となるおそれがある。比容積が高い場合、少

しの力を加えただけで簡単に型崩れを起こしてしまい、保形性が不足するおそれがある。

[0026] 本発明の吸湿発熱性繊維は、単独で、あるいは、他の素材と組み合わせて、従来公知の方法で繊維構造物を形成させることができる。かかる繊維構造物の外観形態としては、綿、糸、編地、織物、不織布、パイル布帛、紙状物等がある。該構造物内における本発明の吸湿発熱性繊維の含有形態としては、他素材との混合により、実質的に均一に分布させたものや、複数の層を有する構造の場合には、いずれかの層（単数でも複数でも良い）に本発明の吸湿発熱性繊維を集中して存在させたものや、各層に本発明の吸湿発熱性繊維を特定比率で分布させたもの等が挙げられる。

[0027] 繊維構造物において本発明の吸湿発熱性繊維と併用しうる他素材としては、例えば、天然繊維、有機繊維、半合成繊維、合成繊維が挙げられ、さらには無機繊維、ガラス繊維等も用途によっては採用しうる。具体的な併用素材としては、綿、麻、絹、羊毛、ナイロン、レーヨン、ポリエステル、アクリル繊維などを挙げることができる。また、併用される素材は、羽毛、樹脂、粒子等の素材であってもよい。

[0028] 例えば、繊維構造物が中綿の場合であれば、ポリエステルとの組み合わせが好適である。具体的には、ポリエステル繊維を40～90重量%含有し、かつNa塩型および／またはK塩型の架橋ポリアクリレート系繊維を10～60重量%含有する中綿であって、Na塩型および／またはK塩型の架橋ポリアクリレート系繊維が、架橋構造およびNa塩型および／またはK塩型のカルボキシル基を有する表層部と、アクリロニトリル含有率が異なる二種類のアクリロニトリル系重合体からなるサイドバイサイド型構造の中心部とからなる複合繊維であり、複合繊維の横断面における表層部の占める面積が5%以上20%未満であることを特徴とする中綿が提供される。

[0029] 以上のように本発明の吸湿発熱性繊維は、繊維構造物として、必要により他の素材と併用することにより、早期に実感できる吸湿発熱性と高い嵩高性の利点を享受することができ、従来にない早期の低湿度の暖かさを実感でき

るという快適性を有している。このため、本発明の吸湿発熱性繊維を使用した寝装品（掛け布団、敷き布団、枕など）あるいは秋冬用アウター衣料は、人体から放出される水分を吸着して早期に高い温度で発熱することですぐに暖かくなり、またこの暖かさを高い嵩高性による保温性により持続して実感することが可能である。

実施例

[0030] 以下の実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例中の比率は断りのない限り重量基準で示す。実施例中の特性の評価方法は以下の通りである。

[0031] (1) カルボキシル基量

繊維試料約 1 g を、50 ml の 1 mol/l 塩酸水溶液に 30 分間浸漬する。次いで、繊維試料を、浴比 1 : 500 で水に浸漬する。15 分後、浴 pH が 4 以上であることを確認したら、乾燥させる（浴 pH が 4 未満の場合は、再度水洗する）。次に、十分乾燥させた繊維試料約 0.2 g を精秤し（ W_1 [g]）、100 ml の水を加え、さらに、15 ml の 0.1 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液、0.4 g の塩化ナトリウムおよびフェノールフタレインを添加して攪拌する。15 分後、濾過によって試料繊維と濾液に分離し、引き続き試料繊維を、フェノールフタレインの呈色がなくなるまで水洗する。このときの水洗水と濾液をあわせたものを、フェノールフタレインの呈色がなくなるまで 0.1 mol/l 塩酸水溶液で滴定し、塩酸水溶液消費量（ V_1 [ml]）を求める。得られた測定値から、次式によって全カルボキシル基量を算出する。

$$\text{カルボキシル基量 [mmol/g]} = (0.1 \times 15 - 0.1 \times V_1) / W_1$$

[0032] (2) 20℃×65%RH 吸湿率

繊維試料約 2.5 g を、熱風乾燥器で 105℃、16 時間乾燥して重量を測定する（ W_2 [g]）。次に、該繊維試料を、温度 20℃、65%RH に調節した恒温恒湿器に 5 分間入れておく。このようにして吸湿した繊維試料

の重量を測定する ($W3$ [g])。これらの測定結果から、次式によって $20^{\circ}\text{C} \times 65\% \text{RH}$ 吸湿率を算出する。

$$20^{\circ}\text{C} \times 65\% \text{RH} \text{ 吸湿率 } [\%] = (W3 - W2) / W2 \times 100$$

[0033] (3) 比容積

繊維試料 50g を軽く開繊してから、カード機で開繊し、積層する。試験片を $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ の大きさになるように6個切り出し、バットに入れて恒温恒湿機内に 24hr 以上放置する。恒温恒湿機から取出し、質量が $10.0\text{g} \sim 10.5\text{g}$ になるように積み重ね、作られた試験片を正確に秤量する。試験片に $10\text{cm} \times 10\text{cm}$ のアクリル板を載せ、おもり 500g を 30 秒間載せ、次にこのおもりを除き、 30 秒間放置する。この操作を3回繰り返し、おもり 500g を除いて 30 秒間放置した後、四すみの高さを測定して平均値を求め、次式により比容積を算出する。

$$\text{比容積 } (\text{cm}^3/\text{g}) = 10 \times 10 \times \text{試料の四すみの高さの測定平均値 (mm)} / 10 / \text{試験片の質量 (g)}$$

[0034] (4) 表層部の占める面積割合

試料繊維を、繊維重量に対して 2.5% のカチオン染料 (Nichilon Black G 200) および 2% の酢酸を含有する染色浴に、浴比 $1:80$ となるように浸漬し、 30 分間煮沸処理した後に、水洗、脱水、乾燥する。得られた染色済みの繊維を、繊維軸に垂直に薄くスライスし、繊維断面を光学顕微鏡で観察する。このとき、アクリロニトリル系重合体からなる中心部は黒く染色され、カルボキシル基が多く有する表層部は染料が十分に固定されず緑色になる。繊維断面における、繊維の直径 ($D1$)、および、緑色から黒色へ変色し始める部分を境界として黒く染色されている中心部の直径 ($D2$) を測定し、以下の式により表層部面積割合を算出する。なお、 10 サンプルの表層部面積割合の平均値をもって、試料繊維の表層部面積割合とする。

$$\text{表層部面積割合 } (\%) = [\{ ((D1) / 2)^2 \pi - ((D2) / 2)^2 \pi \} / ((D1) / 2)^2 \pi] \times 100$$

[0035] (5) 上昇温度

ISO 18782 : 2015 に準拠して試料繊維の上昇温度を測定した。

[0036] [実施例 1]

アクリロニトリル 90 重量%、アクリル酸メチルエステル 10 重量%の
アクリロニトリル系重合体 A p (30℃ジメチルホルムアミド中での極限粘度
[η] = 1.5)、アクリロニトリル 88 重量%、酢酸ビニル 12 重量%の
アクリロニトリル系重合体 B p ([η] = 1.5) をそれぞれ 48 重量%の
ロダンソーダ水溶液で溶解して、紡糸原液を調製した。特公昭 39-243
01 号による複合紡糸装置に A p / B p の複合比率 (重量比) が 50 / 50
となるようにそれぞれの紡糸原液を導き、常法に従って紡糸、水洗、延伸、
捲縮、熱処理をして、単繊維繊度 3.3 dtex の重合体 A p と B p を複合
させたサイド・バイ・サイド型原料繊維を得た。

[0037] 該原料繊維に、水加ヒドラジン 0.5 重量%および水酸化ナトリウム 1.
4 重量%を含有する水溶液中で、100℃×2 時間、架橋導入処理および加
水分解処理を同時に行い、8 重量%硝酸水溶液で、120℃×3 時間処理し
、水洗した。得られた繊維を水に浸漬し、水酸化ナトリウムを添加して pH
9 に調整し、水洗、乾燥することにより、Na 塩型カルボキシル基を有する
Na 塩型架橋ポリアクリレート系繊維 (表層部面積 13%) を得た。得られ
た架橋ポリアクリレート系繊維の詳細と評価結果を表 1 に示す。なお、か
かる繊維の赤外線吸収測定においては、ニトリル基に由来する 2250 cm⁻¹
付近に吸収があり、繊維表層部においてはニトリル基の加水分解が進行して
いるが、繊維中心部においてはニトリル基が残存していることが確認され
た。

[0038] [実施例 2]

実施例 1 において架橋導入・加水分解処理に用いる水酸化ナトリウムの濃
度を 1.4 重量%から 1.2 重量%に変更した以外は同じ方法で Na 塩型架
橋ポリアクリレート系繊維 (表層部面積 8%) を得た。得られた架橋ポリ
アクリレート系繊維の詳細と評価結果を表 1 に示す。

[0039] [実施例 3]

実施例 1 において架橋導入・加水分解処理に用いる水酸化ナトリウムの濃度を 1.4 重量%から 1.6 重量%に変更した以外は同じ方法で Na 塩型架橋ポリアクリレート系繊維（表層部面積 18%）を得た。得られた架橋ポリアクリレート系繊維の詳細と評価結果を表 1 に示す。

[0040] [実施例 4]

実施例 1 において pH 9 に調整するために添加される水酸化ナトリウムの代わりに水酸化カリウムを使用した以外は同じ方法で K 塩型架橋ポリアクリレート系繊維（表層部面積 13%）を得た。得られた架橋ポリアクリレート系繊維の詳細と評価結果を表 1 に示す。

[0041] [実施例 5]

実施例 4 において架橋導入・加水分解処理に用いる水酸化カリウムの濃度を 1.4 重量%から 1.2 重量%に変更した以外は同じ方法で K 塩型架橋ポリアクリレート系繊維（表層部面積 8%）を得た。得られた架橋ポリアクリレート系繊維の詳細と評価結果を表 1 に示す。

[0042] [実施例 6]

実施例 4 において架橋導入・加水分解処理に用いる水酸化カリウムの濃度を 1.4 重量%から 1.6 重量%に変更した以外は同じ方法で K 塩型架橋ポリアクリレート系繊維（表層部面積 18%）を得た。得られた架橋ポリアクリレート系繊維の詳細と評価結果を表 1 に示す。

[0043] [実施例 7]

実施例 1 においてアクリロニトリル系重合体 A_p の組成をアクリロニトリル 92 重量%、アクリル酸メチルエステル 8 重量%に変更した以外は同じ方法で Na 塩型架橋ポリアクリレート系繊維を得た。得られた架橋ポリアクリレート系繊維の詳細と評価結果を表 1 に示す。

[0044] [実施例 8]

実施例 1 において A_p / B_p の複合比率（重量比）を 50 / 50 から 40 / 60 に変更した以外は同じ方法で Na 塩型架橋ポリアクリレート系繊維を

得た。得られた架橋ポリアクリレート系繊維の詳細と評価結果を表 1 に示す。

[0045] [実施例 9]

実施例 1 において A p / B p の複合比率（重量比）を 5 0 / 5 0 から 6 0 / 4 0 に変更した以外は同じ方法で N a 塩型架橋ポリアクリレート系繊維を得た。得られた架橋ポリアクリレート系繊維の詳細と評価結果を表 1 に示す。

[0046] [比較例 1]

実施例 1 において架橋導入・加水分解処理に用いる水酸化ナトリウムの濃度を 1. 4 重量%から 0. 5 重量%に変更した以外は同じ方法で N a 塩型架橋ポリアクリレート系繊維（表層部面積 3 %）を得た。得られた架橋ポリアクリレート系繊維の詳細と評価結果を表 1 に示す。

[0047] [比較例 2]

実施例 1 において架橋導入・加水分解処理に用いる水酸化ナトリウムの濃度を 1. 4 重量%から 1. 8 重量%に変更した以外は同じ方法で N a 塩型架橋ポリアクリレート系繊維（表層部面積 2 5 %）を得た。得られた架橋ポリアクリレート系繊維の詳細と評価結果を表 1 に示す。

[0048] [比較例 3]

アクリロニトリル 9 0 重量%、アクリル酸メチルエステル 1 0 重量%のアクリロニトリル系重合体 A p （3 0 °C ジメチルホルムアミド中での極限粘度 $[\eta] = 1. 5$ ）、アクリロニトリル 8 8 重量%、酢酸ビニル 1 2 重量%のアクリロニトリル系重合体 B p （ $[\eta] = 1. 5$ ）をそれぞれ 4 8 重量%のロダンソーダ水溶液で溶解して、紡糸原液を調製した。特公昭 3 9 - 2 4 3 0 1 号による複合紡糸装置に A p / B p の複合比率が 5 0 / 5 0 となるようにそれぞれの紡糸原液を導き、常法に従って紡糸、水洗、延伸、捲縮、熱処理をして、単繊維繊度 3. 3 d t e x の重合体 A p と B p を複合させたサイド・バイ・サイド型原料繊維を得た。

[0049] 該原料繊維に、水加ヒドラジン 0. 5 重量%および水酸化ナトリウム 1.

4重量%を含有する水溶液中で、100℃×2時間、架橋導入処理および加水分解処理を同時に行い、8重量%硝酸水溶液で、120℃×3時間処理し、水洗した。得られた繊維を水に浸漬し、水酸化ナトリウムを添加してpH 9に調整した後、繊維に含まれるカルボキシル基量の2倍に相当する硝酸マグネシウムを溶解させた水溶液に50℃×1時間浸漬することによりイオン交換処理を実施し、水洗、乾燥することによりMg塩型カルボキシル基を有するMg塩型架橋ポリアクリレート系繊維（表層部面積13%）を得た。得られた架橋ポリアクリレート系繊維の詳細と評価結果を表1に示す。

[0050] [比較例4]

アクリロニトリル90重量%、アクリル酸メチルエステル10重量%のアクリロニトリル系重合体Ap（30℃ジメチルホルムアミド中での極限粘度 $[\eta] = 1.5$ ）、アクリロニトリル88重量%、酢酸ビニル12重量%のアクリロニトリル系重合体Bp（ $[\eta] = 1.5$ ）をそれぞれ48重量%のロダンソーダ水溶液で溶解して、紡糸原液を調製した。特公昭39-24301号による複合紡糸装置にAp/Bpの複合比率が50/50となるようにそれぞれの紡糸原液を導き、常法に従って紡糸、水洗、延伸、捲縮、熱処理をして、単繊維繊度3.3 d t e xの重合体ApとBpを複合させたサイド・バイ・サイド型原料繊維を得た。

[0051] 該原料繊維に、水加ヒドラジン0.5重量%および水酸化ナトリウム1.4重量%を含有する水溶液中で、100℃×2時間、架橋導入処理および加水分解処理を同時に行い、8重量%硝酸水溶液で、120℃×3時間処理し、水洗した。得られた繊維を水に浸漬し、水酸化ナトリウムを添加してpH 9に調整した後、繊維に含まれるカルボキシル基量の2倍に相当する硝酸カルシウムを溶解させた水溶液に50℃×1時間浸漬することによりイオン交換処理を実施し、水洗、乾燥することによりCa塩型カルボキシル基を有するCa塩型架橋ポリアクリレート系繊維（表層部面積13%）を得た。得られた架橋ポリアクリレート系繊維の詳細と評価結果を表1に示す。

[0052] [比較例5]

実施例 1 において得られたサイド・バイ・サイド型原料繊維に、水加ヒド
ラジン 0.5 重量%および水酸化ナトリウム 2.0 重量%を含有する水溶液
中で、100℃×1 時間、架橋導入処理及び加水分解処理を同時に行い、さ
らに 100℃×1 時間、8 重量%硝酸水溶液で処理し、水洗した。得られた
繊維を水に浸漬し、水酸化ナトリウムを添加して pH 9 に調整した後、繊維
に含まれるカルボキシル基量の 2 倍に相当する硝酸マグネシウムを溶解させ
た水溶液に 50℃×1 時間浸漬することによりイオン交換処理を実施し、水
洗、乾燥することにより、Mg 塩型カルボキシル基を有する Mg 塩型架橋ポ
リアクリレート系繊維（表層部面積 35%）を得た。得られた架橋ポリアク
リレート系繊維の詳細と評価結果を表 1 に示す。なお、比較例 5 の加水分解
処理は、実施例 1 より厳しい条件で行われ、酸処理は、実施例 1 より緩い条
件で行われている。

[0053]

[表1]

	繊維構成	表層部面積 (%)	Ap/Bp 複合比率	Ap/Bp アクリロニトリル 重量比率差(%)	カルボキシル 基量(mmol/g)	20℃×65%RH 吸湿率(%)	上昇温度 (℃)	比容積 (cm ³ /g)
実施例1	Na塩型架橋ポリアクリレート	13	50/50	2	4.0	29	4.7	23
実施例2	Na塩型架橋ポリアクリレート	8	50/50	2	3.5	21	4.2	26
実施例3	Na塩型架橋ポリアクリレート	18	50/50	2	4.9	34	5.2	21
実施例4	K塩型架橋ポリアクリレート	13	50/50	2	4.1	30	4.6	24
実施例5	K塩型架橋ポリアクリレート	8	50/50	2	3.6	22	4.3	28
実施例6	K塩型架橋ポリアクリレート	18	50/50	2	4.9	35	5.4	20
実施例7	Na塩型架橋ポリアクリレート	13	50/50	4	3.9	28	4.5	27
実施例8	Na塩型架橋ポリアクリレート	13	40/60	2	3.9	27	4.7	25
実施例9	Na塩型架橋ポリアクリレート	13	60/40	2	3.7	26	4.5	26
比較例1	Na塩型架橋ポリアクリレート	3	50/50	2	2.4	19	3.3	31
比較例2	Na塩型架橋ポリアクリレート	25	50/50	2	5.4	38	5.5	13
比較例3	Mg塩型架橋ポリアクリレート	13	50/50	2	4.0	28	2.6	34
比較例4	Ca塩型架橋ポリアクリレート	13	50/50	2	4.1	24	2.7	39
比較例5	Mg塩型架橋ポリアクリレート	35	50/50	2	5.5	34	3.3	35

[0054] 表 1 からわかるように、実施例 1 ～ 9 の吸湿発熱性繊維は、高い吸湿発熱性（吸湿率及び上昇温度）と高い嵩高性（比容積）を両立しているのに対して、N a 塩型架橋ポリアクリレート系繊維の表層部面積が少ない比較例 1 は、吸湿性に劣り、N a 塩型架橋ポリアクリレート系繊維の表層部面積が多い比較例 2 は、嵩高性に劣り、M g 塩型架橋ポリアクリレート系繊維の比較例 3, 4 は、吸湿性に劣る問題があった。また、従来条件で製造され、本発明のような特殊な構造を有していない M g 塩型架橋ポリアクリレート系繊維の比較例 5 は、吸湿性に劣る問題があった。

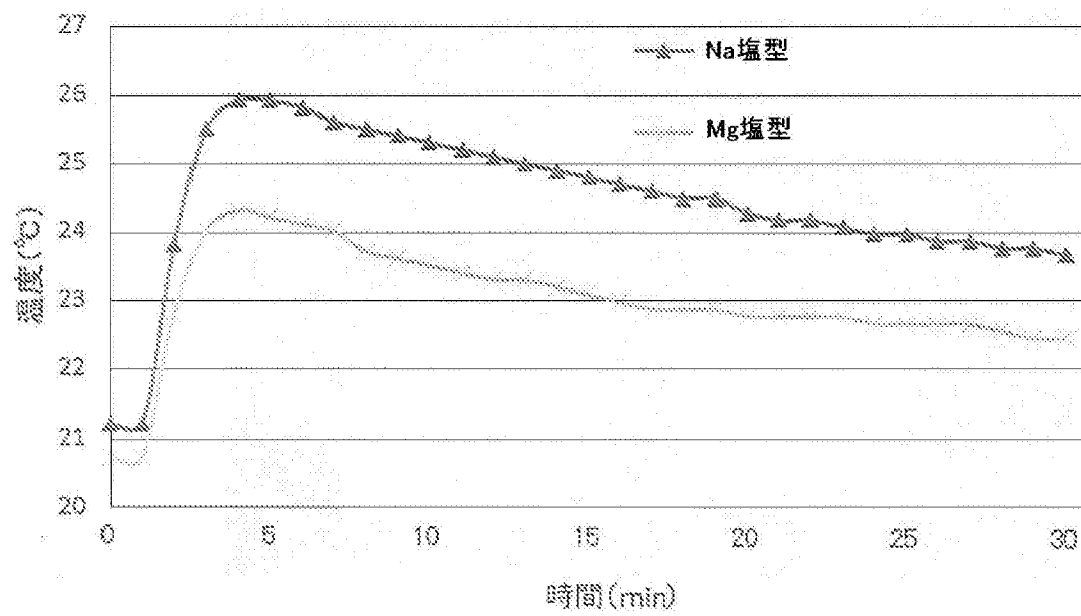
産業上の利用可能性

[0055] 本発明の吸湿発熱性繊維は、早期に実感できる高い吸湿発熱性と保温性をもたらす高い嵩高性とを併せ持つので、人肌に触れる寝装品や衣料品等において快適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 架橋構造及びNa塩型又はK塩型のカルボキシル基を有する表層部と、アクリロニトリル含有率が異なる二種類のアクリロニトリル系重合体からなるサイドバイサイド型構造の中心部とからなる複合繊維であって、複合繊維の横断面における表層部の占める面積が5%以上20%未満であり、かつ、20℃、相対湿度65%の環境下における飽和吸湿率が20%以上であることを特徴とする吸湿発熱性繊維。
- [請求項2] 全カルボキシル基量が3.5 mmol/g以上であることを特徴とする請求項1に記載の吸湿発熱性繊維。
- [請求項3] ISO18782:2015に準拠して測定した上昇温度が4～10℃であることを特徴とする請求項1又は2に記載の吸湿発熱性繊維。
- [請求項4] 比容積が15～50 cm³/gであることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の吸湿発熱性繊維。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/024129

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D01F8/08(2006.01)i, D06M11/63(2006.01)n, D06M101/28(2006.01)n

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)

D01F8/00-8/18, D06M10/00-11/84, D06M16/00, D06M19/00-23/18, D04H1/00-18/04, A47C27/12, A47G9/02, B68G1/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2015/041275 A1 (Japan Exlan Co., Ltd.), 26 March 2015 (26.03.2015), claims; paragraphs [0008], [0023]; example 6 & CN 105556026 A & KR 10-2016-0056849 A & TW 201512478 A	1-4
A	JP 55-36360 A (Japan Exlan Co., Ltd.), 13 March 1980 (13.03.1980), claims; example 1 (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* 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 application or patent 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

"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

Date of the actual completion of the international search
05 September 2017 (05.09.17)

Date of mailing of the international search report
12 September 2017 (12.09.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. D01F8/08(2006.01)i, D06M11/63(2006.01)n, D06M101/28(2006.01)n

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.Cl. D01F8/00-8/18, D06M10/00-11/84, D06M16/00, D06M19/00-23/18, D04H1/00-18/04, A47C27/12, A47G9/02, B68G1/00

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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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）

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 請求項の番号
A	WO 2015/041275 A1（日本エクスラン工業株式会社）2015.03.26, 請求の範囲, [0008], [0023], 実施例6 & CN 105556026 A & KR 10-2016-0056849 A & TW 201512478 A	1-4
A	JP 55-36360 A（日本エクスラン工業株式会社）1980.03.13, 特許請求の範囲, 実施例1 (ファミリーなし)	1-4

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

「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
「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
「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）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「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
「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
「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
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05.09.2017

国際調査報告の発送日

12.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

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）

斎藤 克也

電話番号 03-3581-1101 内線 3474

4S

9344