

明 細 書

発明の名称： 原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維

技術分野

[0001] 本発明は、原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維に関する。さらに詳しくは、露光による変褪色が小さい原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維に関する。

背景技術

[0002] 芳香族ジアミンと芳香族ジカルボン酸ジハライドとから製造される全芳香族ポリアミド繊維が、耐熱性および難燃性に優れていることは公知であり、かかる全芳香族ポリアミド繊維のうち、ポリメタフェニレンイソフタルアミドに代表されるメタ型全芳香族ポリアミド繊維は、耐熱性および難燃性繊維として特に有用であることが知られている。そして、メタ型全芳香族ポリアミド繊維は、これらの特徴を活かし、例えば、消防服、耐熱性作業服などの防護衣料分野で好適に使用されている（特許文献1参照）。

[0003] このような衣料分野での使用においては、着色した繊維を用いるのが一般的である。そして、着色した繊維を得る方法としては、繊維化後、染料を用いて染色する後染色法、あるいは紡糸原液に顔料を添加した後に繊維化する原着法が知られている。

[0004] しかしながら、着色されたメタ型全芳香族ポリアミド繊維は、光照射により変色や褪色を起こすという欠点を有しており、変褪色の度合いによっては使用できなくなる場合があった。

[0005] そこで、染料を用いて染色する後染色法においては、ヒンダードアミン系耐光剤を添加して、染色されたメタ型全芳香族ポリアミド繊維の褪色を抑制する方法が提案されている（特許文献2参照）。しかしながら、特許文献2に記載の方法では、長時間の光照射に対しては染料の分解が進んでしまい、長期の耐変褪色性はいまだ満足できるものではなかった。

[0006] 一方、紡糸原液に顔料を添加して繊維化する原着法においては、光照射により褐色化する全芳香族ポリアミドに、黄色系の光褪色性着色剤を練り込ん

で変色までの時間を長期化させるとともに淡色化させ、見かけ上の変褪色を抑制する方法が提案されている（特許文献3参照）。しかしながら、特許文献3に記載の方法では、黄色系以外の色相ではその効果が小さく、根本的な解決策となっていなかった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2006-016709号公報

特許文献2：特開2003-239136号公報

特許文献3：特開平2-229281号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記背景技術に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、露光下での変褪色の小さい原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 発明者は、上記の課題を解決するため鋭意検討を重ねた。その結果、繊維中に残存する溶媒含有量を一定値以下とすれば、得られる原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維は露光による変褪色が小さくなることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0010] すなわち本発明は、残存溶媒量が繊維質量全体に対して0.1質量%以下である原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維である。

発明の効果

[0011] 本発明のメタ型全芳香族ポリアミド繊維は、露光による変褪色が小さい原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維となる。すなわち、難燃性、耐熱性というメタ型全芳香族ポリアミド繊維が本来もつ性質に加えて、露光下で長時間使用した場合であっても製品の変褪色を抑制できるという利点を有する。

[0012] また、本発明の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維は、高温下における収

縮性が小さく熱寸法安定性に優れた繊維となる。このため、火炎暴露や輻射熱等が存在する用途においても、安定した使用を継続することができる。

[0013] したがって、本発明に係る原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維を用いて作成された衣料は、長時間の露光において優れた耐変褪色性を示すとともに、高温下において優れた寸法安定性を示すため、消防服や耐熱性作業服などの防護衣料として好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0014] <原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維>

本発明の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維は、以下の特定の物性を備える。本発明の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維の物性、構成、および、製造方法等について以下に説明する。

[0015] [原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維の物性]

[残存溶媒量]

メタ型全芳香族ポリアミド繊維は、通常、ポリマーをアミド系溶媒に溶解して、顔料を混練した紡糸原液から製造されるため、必然的に繊維中に溶媒が残存する。しかしながら、本発明の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維は、繊維中に残存する溶媒の量が、繊維質量に対して0.1質量%以下である。0.1質量%以下であることが必須であり、0.08質量%以下であることがより好ましい。

[0016] 繊維質量に対して0.1質量%を超えて溶媒が繊維中に残存している場合には、200℃を超えるような高温雰囲気下での加工や使用の際に、残存溶媒が揮発するため環境安全性に劣る。また、露光下での使用に際して、繊維の変褪色を引き起こす原因となる。

[0017] 繊維中の残存溶媒量を0.1質量%以下とするためには、繊維の製造工程において、スキンコアを有しない凝固形態となるよう凝固浴の成分あるいは条件を調節し、かつ、特定倍率で可塑延伸を実施する。

[0018] なお、本発明における「繊維中の残存溶媒量」とは、以下の方法で得られる値を言う。

(残存溶媒量の測定方法)

繊維を1.0mg採取し、ガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所社製、型式：GC-2010）を用いて、繊維中に残存するアミド系溶媒量を測定した。続いて、標準サンプルとしてアミド系溶媒を用いて作成した検量線から、繊維中の残存溶媒濃度を算出した。

[0019] 〔最大熱収縮率〕

本発明の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維は、昇温速度100℃/min、温度範囲25～500℃での最大熱収縮率が7.5%以下であることが好ましい。7.5%以下であることが好ましく、7.0%以下であることがより好ましい。最大熱収縮率が7.5%を超える場合には、高温雰囲気下での使用時に製品寸法が変化し、製品の破損が生じる等の問題が発生するため好ましくない。

[0020] 繊維の最大熱収縮率を7.5%以下とするためには、繊維の製造工程において、スキンコアを有しない凝固形態となるよう凝固浴の成分あるいは条件を調節し、かつ、特定倍率で可塑延伸を実施し、さらに、特定の熱処理を実施する。

[0021] なお、本発明における「最大熱収縮率」とは、以下の方法で得られる値をいう。

(最大熱収縮率の測定方法)

測定装置として、SII製の熱機械分析装置EXSTAR6000を用い、繊維サンプルを480dtexに分繊し、これをチャックに挟み測定試料とする。以下の条件で各温度における試料繊維初期長に対する収縮率を測定し、得られた各温度の収縮率結果のうち収縮率が最大となる温度での収縮率を最大熱収縮率とする。

[0022] <測定条件>

測定試料長 : 10mm
昇温速度 : 100℃/min
測定温度範囲 : 25～500℃

繊維試料に与える負荷荷重 : 1. 2 c N

[0023] [明度指数 L^*]

本発明の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維の明度指数 L^* は、特に限定されるものではなく、原着により着色が可能な範囲の全ての色相を取りうる。しかしながら、本発明の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維は、濃色系繊維においてその効果が顕著となる。したがって、繊維の明度指数 L^* 値は、40以下とすることが好ましい。

[0024] [キセノンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）]

本発明の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維は、明度指数 L^* 値が40以下の場合、キセノンアークフェードメーターにて1. 1 W/m²で80時間照射前後の色差、すなわち光変褪色度（ ΔE^* ）が、24. 0以下となる。23. 0以下であることが好ましく、22. 0以下であることがより好ましい。キセノンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）が24. 0を超える場合には、光照射による繊維の変褪色が著しい。

[0025] なお、「キセノンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）」とは、以下の方法で得られる値をいう。

（キセノンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）の求め方）

キセノンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）は、未照射綿、およびキセノンアークフェードメーターにて1. 1 W/m²で一定時間照射した光照射綿を用いて求める。まず、光源D65を用いて-10度視野での拡散反射率を測定し、通常の演算処理により、明度指数 L^* 値、クロマティックネス指数 a^* 、 b^* 値を算出する。測定光照射面積は、30 mm ϕ とする。光変褪色度（色差： ΔE^* ）は、得られた値を用いて、JIS Z-8730に準拠して次式により求める。なお、本発明におけるキセノンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）は、照射時間80時間にて特定した。

[式1]

$$\Delta E^* = \left((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2 \right)^{1/2}$$

[0026] [カーボンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）]

本発明の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維は、明度指数 L^* 値が40以下の場合、カーボンアークフェードメーターにて135V・17Aで72時間照射前後の色差、すなわち光変褪色度（ ΔE^* ）が、2.5以下となる。2.3以下であることが好ましく、2.1以下であることがより好ましい。カーボンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）が2.5を超える場合には、光照射による繊維の変褪色が著しい。

[0027] なお、「カーボンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）」とは、以下の方法で得られる値をいう。

（カーボンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）の求め方）

カーボンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）は、未照射綿、およびカーボンアークフェードメーターにて135V・17Aで一定時間照射した光照射綿を用いて、上記のキセノンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）と同様に求める。すなわち、先ず、光源D65を用いて－10度視野での拡散反射率を測定し、通常の演算処理により、明度指数 L^* 値、クロマティックネス指数 a^* 、 b^* 値を算出し、得られた値を用いて、JIS Z-8730に準拠した上記式によって求める。このとき、測定光照射面積は10mmφとする。なお、本発明におけるカーボンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）は、照射時間72時間にて特定した。

[0028] [高残存溶媒量原着繊維との光変褪色度（色差： ΔE^* ）の比]

本発明の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維は、カーボンアークフェードメーターにて135V・17Aで72時間照射前後の光変褪色度（色差： ΔE^* ）が、繊維中の残存溶媒量が0.4質量%以上である同一顔料を同量添加した原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維の光変褪色度（色差： ΔE^* ）に対して、75%以下である。72%以下であることが好ましく、70%以下

であることがより好ましい。0.4質量%以上の残存溶媒量である同一色の原着繊維との光変褪色度（色差： ΔE^* ）の比が75%を超える場合には、光照射による繊維の変褪色が著しいため好ましくない。

[0029] なお、高残存溶媒量原着繊維との光変褪色度（色差： ΔE^* ）の比を確認するための「カーボンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）」とは、照射時間72時間として、上記した方法と同一の方法を実施して得られる値をいう。

[0030] [メタ型全芳香族ポリアミドの構成]

本発明の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維を構成するメタ型全芳香族ポリアミドは、メタ型芳香族ジアミン成分とメタ型芳香族ジカルボン酸成分とから構成されるものであり、本発明の目的を損なわない範囲内で、パラ型等の他の共重合成分が共重合されていてもよい。

[0031] 本発明の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維の原料として特に好ましく使用されるのは、力学特性、耐熱性、難燃性の観点から、メタフェニレンイソフタルアミド単位を主成分とするメタ型全芳香族ポリアミドである。

[0032] メタフェニレンイソフタルアミド単位から構成されるメタ型全芳香族ポリアミドとしては、メタフェニレンイソフタルアミド単位が、全繰り返し単位の90モル%以上であることが好ましく、さらに好ましくは95モル%以上、特に好ましくは100モル%である。

[0033] [メタ型全芳香族ポリアミドの原料]

(メタ型芳香族ジアミン成分)

メタ型全芳香族ポリアミドの原料となるメタ型芳香族ジアミン成分としては、メタフェニレンジアミン、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルスルホン等、および、これらの芳香環にハロゲン、炭素数1~3のアルキル基等の置換基を有する誘導体、例えば、2,4-トルイレンジアミン、2,6-トルイレンジアミン、2,4-ジアミノクロロベンゼン、2,6-ジアミノクロロベンゼン等を例示することができる。なかでも、メタフェニレンジアミンのみ、または、メタフェニレンジアミ

ンを85モル%以上、好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95モル%以上含有する混合ジアミンであることが好ましい。

[0034] (メタ型芳香族ジカルボン酸成分)

メタ型全芳香族ポリアミドを構成するメタ型芳香族ジカルボン酸成分の原料としては、例えば、メタ型芳香族ジカルボン酸ハライドを挙げることができる。メタ型芳香族ジカルボン酸ハライドとしては、イソフタル酸クロライド、イソフタル酸ブロマイド等のイソフタル酸ハライド、および、これらの芳香環にハロゲン、炭素数1～3のアルコキシ基等の置換基を有する誘導体、例えば3-クロロイソフタル酸クロライド等を例示することができる。なかでも、イソフタル酸クロライドそのもの、または、イソフタル酸クロライドを85モル%以上、好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95モル%以上含有する混合カルボン酸ハライドであることが好ましい。

[0035] [メタ型全芳香族ポリアミドの製造方法]

本発明の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維を構成するメタ型全芳香族ポリアミドの製造方法は、特に限定されるものではなく、例えば、メタ型芳香族ジアミン成分とメタ型芳香族ジカルボン酸クロライド成分とを原料とした溶液重合や界面重合等により製造することができる。

[0036] なお、メタ型全芳香族ポリアミドの分子量は、繊維を形成し得る程度であれば特に限定されるものではない。一般に、十分な物性の繊維を得るには、濃硫酸中、ポリマー濃度100mg/100mL硫酸で30℃において測定した固有粘度(1.V.)が、1.0～3.0の範囲のポリマーが適当であり、1.2～2.0の範囲のポリマーが特に好ましい。

[0037] <原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維の製造方法>

本発明の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維は、上記の製造方法等によって得られたメタ型全芳香族ポリアミドを用いて、例えば、以下に説明する紡糸液調製工程、紡糸・凝固工程、可塑延伸浴延伸工程、洗浄工程、弛緩処理工程、熱処理工程を経て製造できる。

[0038] [紡糸液調製工程]

紡糸液調製工程においては、メタ型全芳香族ポリアミドをアミド系溶媒に溶解し、顔料を添加して、紡糸液（原着メタ型全芳香族ポリアミド重合体溶液）を調整する。紡糸液の調整にあたっては、通常、アミド系溶媒を用い、使用されるアミド系溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMAc）等を例示することができる。これらのなかでは溶解性と取り扱い安全性の観点から、NMPまたはDMAcを用いることが好ましい。

[0039] 溶液濃度としては、次工程である紡糸・凝固工程での凝固速度および重合体の溶解性の観点から、適当な濃度を適宜選択すればよく、例えば、ポリマーがポリメタフェニレンイソフタルアミドで溶媒がNMPの場合には、通常は10～30質量%の範囲とすることが好ましい。

[0040] （顔料）

本発明に用いられる顔料としては、アゾ系、フタロシアニン系、ペリノン系、ペリレン系、アンスラキノン系等の有機顔料、あるいは、カーボンブラック、群青、ベンガラ、酸化チタン、酸化鉄等の無機顔料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0041] メタ型全芳香族ポリアミドと顔料との混合方法は、アミド系溶媒中に顔料を均一分散したアミド系溶媒スラリーを作成し、当該アミド系溶媒スラリーをメタ型全芳香族ポリアミドがアミド系溶媒に溶解した溶液に添加する方法、あるいは顔料粉末を直接、メタ型全芳香族ポリアミドがアミド系溶媒に溶解した溶液に添加する方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。このようにして得られた紡糸液（原着メタ型全芳香族ポリアミド重合体溶液）は、例えば下記工程を経て、繊維に成形される。

[0042] （顔料配合量）

顔料配合量としては、メタ型全芳香族ポリアミドに対して10.0質量%以下、好ましくは5.0質量%以下である。10.0質量%より多く添加した場合には、得られる繊維の物性が低下し好ましくない。

[0043] [紡糸・凝固工程]

紡糸・凝固工程においては、上記で得られた紡糸液（原着メタ型全芳香族ポリアミド重合体溶液）を凝固液中に紡出して凝固させる。

[0044] 紡糸装置としては特に限定されるものではなく、従来公知の湿式紡糸装置を使用することができる。また、安定して湿式紡糸できるものであれば、紡糸口金の紡糸孔数、配列状態、孔形状等は特に制限する必要はなく、例えば、孔数が500～30000個、紡糸孔径が0.05～0.2mmのスフ用の多ホール紡糸口金等を用いてもよい。

[0045] また、紡糸口金から紡出する際の紡糸液（原着メタ型全芳香族ポリアミド重合体溶液）の温度は、10～90℃の範囲が適当である。

[0046] 本発明の繊維を得るために用いる凝固浴としては、無機塩を含まないアミド系溶媒濃度45～60質量%の水溶液を、浴液の温度10～35℃の範囲で用いる。アミド系溶媒濃度45質量%未満ではスキンが厚い構造となってしまう、洗浄工程における洗浄効率が低下し、得られる繊維の残存溶媒量を0.1質量%以下とすることが困難となる。また、アミド系溶媒濃度60質量%を超える場合には、繊維内部に至るまで均一な凝固を行うことができず、このため、原繊維の残存溶媒量を0.1質量%以下とすることが困難となる。なお、凝固浴中への繊維の浸漬時間は、0.1～30秒の範囲が適当である。

[0047] [可塑延伸浴延伸工程]

可塑延伸浴延伸工程においては、凝固浴にて凝固して得られた繊維が可塑状態にあるうちに、可塑延伸浴中にて繊維を延伸処理する。

[0048] 可塑延伸浴液としては特に限定されるものではなく、従来公知の浴液を採用することができる。

[0049] 本発明の繊維を得るためには、可塑延伸浴中の延伸倍率を、3.5～5.0倍の範囲とする必要があり、さらに好ましくは3.7～4.5倍の範囲とする。本発明に用いられる繊維の製造においては、可塑延伸浴中にて特定倍率の範囲で可塑延伸することにより、凝固系中からの脱溶剤を促進することができ、原繊維の残存溶媒量0.1質量%以下とすることができる。

[0050] 可塑延伸浴中での延伸倍率が3.5倍未満である場合には、凝固糸中からの脱溶剤が不十分となり、原繊維の残存溶媒量を0.1質量%以下とすることが困難となる。また、破断強度が不十分となり、紡績工程等の加工工程における取り扱いが困難となる。一方で、延伸倍率が5.0倍を超える場合には、単糸切れが発生するため、工程安定性が悪くなる。

[0051] 可塑延伸浴の温度は、10～90℃の範囲が好ましい。好ましくは温度20～90℃の範囲にあると、工程安定性がよい。

[0052] [洗浄工程]

洗浄工程においては、可塑延伸浴にて延伸された繊維を、十分に洗浄する。洗浄は、得られる繊維の品質面に影響を及ぼすことから、多段で行うことが好ましい。特に、洗浄工程における洗浄浴の温度および洗浄溶液中のアミド系溶媒の濃度は、繊維からのアミド系溶媒の抽出状態および洗浄浴からの水の繊維中への浸入状態に影響を与える。このため、これらを最適な状態とする目的においても、洗浄工程を多段とし、温度条件およびアミド系溶媒の濃度条件を制御することが好ましい。

[0053] 温度条件およびアミド系溶媒の濃度条件については、最終的に得られる繊維の品質を満足できるものであれば、特に限定されるものではない。ただし、最初の洗浄浴を60℃以上の高温とすると、水の繊維中への浸入が一気に起こるため、繊維中に巨大なボイドが生成し、品質の劣化を招く。このため、最初の洗浄浴は、30℃以下の低温とすることが好ましい。

[0054] 繊維中に溶媒が残っている場合には、当該繊維を用いた製品の加工、および当該繊維を用いて形成された製品の使用における環境安全性が好ましくない。このため、本発明に用いられる繊維に含まれる溶媒量は、0.1質量%以下であり、より好ましくは0.08質量%以下である。

[0055] [乾熱処理工程]

乾熱処理工程においては、洗浄工程を経た繊維を、乾燥・熱処理する。乾熱処理の方法としては特に限定されるものではないが、例えば、熱ローラー、熱板等を用いる方法を挙げることができる。乾熱処理を経ることにより、

最終的に、本発明の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維を得ることができる。

[0056] 本発明の繊維を得るためには、乾熱処理工程における熱処理温度を、260～350℃の範囲とすることが好ましく、270～340℃の範囲とすることがさらに好ましい。熱処理温度が260℃未満の場合には、繊維の結晶化が不十分となり、繊維の収縮性が高くなる。一方で、350℃を越える場合には、繊維の結晶化が大きくなりすぎるため、破断伸度が著しく低下する。また、乾熱処理温度を260～350℃の範囲とすれば、昇温速度100℃/min、温度範囲25～500℃における最大熱収縮率を、7.5%以下とすることができるとともに、得られる繊維の破断強度を向上させることができる。

[0057] [捲縮工程等]

乾熱処理が施された原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維には、必要に応じて、さらに捲縮加工を施してもよい。さらに、捲縮加工後は、適当な繊維長に切断し、次工程に提供してもよい。また、場合によっては、マルチフィラメントヤーンとして巻き取ってもよい。

実施例

[0058] 以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳しく具体的に説明する。ただし、これらの実施例および比較例は本発明の理解を助けるためのものであって、これらの記載によって本発明の範囲が限定されるものではない。

[0059] <測定方法>

実施例および比較例における各物性値は、下記の方法で測定した。

[0060] [固有粘度 (I. V.)]

ポリマーを97%濃硫酸に溶解し、オストワルド粘度計を用い30℃で測定した。

[0061] [明度指数L*]

明度指数L*値は、光源D65にて-10度視野での拡散反射率を測定し、通常の演算処理により算出した。

[0062] [織度]

J I S L 1 0 1 5 に基づき、正量織度の A 法に準拠した測定を実施し、見掛織度にて表記した。

[0063] [残留溶媒量]

繊維を 1. 0 m g 採取し、ガスクロマトグラフィー（（株）島津製作所社製、型式：G C - 2 0 1 0）を用いて、繊維中に残存するアミド系溶媒量を測定した。続いて、標準サンプルとしてアミド系溶媒を用いて作成した検量線から、繊維中の残存溶媒濃度を算出した。

[0064] [最大熱収縮率]

測定装置として、SII製の熱機械分析装置 E X S T A R 6 0 0 0 を用い、繊維サンプルを 4 8 0 d t e x に分織し、これをチャックに挟み測定試料とする。以下の条件で各温度における試料繊維初期長に対する収縮率を測定し、得られた各温度の収縮率結果のうち収縮率が最大となる温度での収縮率を最大熱収縮率とした。

[0065] (測定条件)

測定試料長 : 1 0 m m

昇温速度 : 1 0 0 ° C / m i n

測定温度範囲 : 2 5 ~ 5 0 0 ° C

繊維試料に与える負荷荷重 : 1. 2 c N

[0066] [キセノンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）]

未照射綿、およびキセノンアークフェードメーターにて 1. 1 W / m² で 2 4 時間および 8 0 時間照射した光照射綿を用いて、光源 D 6 5 にて - 1 0 度視野での拡散反射率を測定し、通常の演算処理により、明度指数 L * 値、クロマティックネス指数 a *、b * 値を算出した。このとき、測定光照射面積は 3 0 m m ϕ とした。光変褪色度（色差： ΔE^* ）は、得られた値を用いて、J I S Z - 8 7 3 0 に準拠して次式により求めた。

[式 1]

$$\Delta E^* = ((\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2)^{1/2}$$

[0067] [カーボンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）]
未照射綿、およびカーボンアークフェードメーターにて135V・17Aで24時間および72時間照射した光照射綿を用いて、光源D65にて10度視野での拡散反射率を測定し、通常の演算処理により、明度指数 L^* 値、クロマティックネス指数 a^* 、 b^* 値を算出した。このとき、測定光照射面積は10mm ϕ とした。光変褪色度（色差： ΔE^* ）は、得られた値を用いて、上記のキセノンアークフェードメーターによる光変褪色度（色差： ΔE^* ）と同一の式により求めた。

[0068] [光変褪色度（色差： ΔE^* ）の比]

カーボンアークフェードメーターにて135V・17Aで72時間照射前後の光変褪色度（ ΔE^* ）を用いて、同一顔料を同量添加した繊維中の残存溶媒量が0.4質量%以上である比較例数値に対する実施例数値の割合（%）を求めた。

[0069] <実施例1>

[紡糸液調整工程]

乾燥窒素雰囲気下の反応容器に、水分率が100ppm以下のN，N-ジメチルアセトアミド（DMAc）721.5質量部を秤量し、このDMAc中にメタフェニレンジアミン97.2質量部（50.18モル%）を溶解して0℃に冷却した。この冷却したDMAc溶液に、さらにイソフタル酸クロライド（以下IPCと略す）181.3質量部（49.82モル%）を徐々に攪拌しながら添加し、重合反応を行った。

[0070] 次に、平均粒径が10 μ m以下の水酸化カルシウム粉末を66.6質量部秤量し、重合反応が完了したポリマー溶液に対してゆっくり加え、中和反応を実施した。水酸化カルシウムの投入が完了した後、さらに40分間攪拌し、透明なポリマー溶液を得た。得られたポリマー溶液からポリメタフェニレンジイソフタルアミドを単離して固有粘度（I.V.）を測定したところ、1.65であった。また、ポリマー溶液中のポリマー濃度は17%であった。

[0071] 該ポリマー溶液に、ポリマー対比0.95質量%のPigment B1

ue 15 粉末を均一分散し、減圧脱法して紡糸液（紡糸ドープ）を作製した。

[0072] [紡糸・凝固工程]

上記紡糸ドープを、孔径 0.07 mm、孔数 500 の紡糸口金から、浴温度 30℃ の凝固浴中に吐出して紡糸した。凝固液の組成は、水/DMAc = 45/55（質量部）であり、凝固浴中に糸速 7 m/分で吐出して紡糸した。

[0073] [可塑延伸浴延伸工程]

引き続き、温度 40℃ の水/DMAc = 45/55 の組成の可塑延伸浴中にて、3.7 倍の延伸倍率で延伸を行った。

[0074] [洗浄工程]

延伸後、20℃ の水/DMAc = 70/30 の浴（浸漬長 1.8 m）、続いて 20℃ の水浴（浸漬長 3.6 m）で洗浄し、さらに 60℃ の温水浴（浸漬長 5.4 m）に通して十分に洗浄を行った。

[0075] [乾熱処理工程]

洗浄後の繊維について、表面温度 300℃ の熱ローラーにて乾熱処理を施し、原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維を得た。

[0076] [捲縮、カット工程]

クリンパーを通して得られた繊維に捲縮を付与した後、カッターでカットして 51 mm の短繊維とすることにより、原着メタ型全芳香族ポリアミド原綿を得た。得られた原綿についての各種測定結果を表 1 に示す。

[0077] <比較例 1>

紡糸・凝固工程において、凝固液の組成を、水/DMAc（量比）= 70/30 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして原着メタ型全芳香族ポリアミド原綿を製造した。得られた原綿についての各種測定結果を表 1 に示す。

[0078] <比較例 2>

紡糸・凝固工程において、凝固液の組成を、水/DMAc（量比）= 30/70 に変更した以外は、実施例 1 と同様にして原着メタ型全芳香族ポリア

ミド原綿を製造した。得られた原綿についての各種測定結果を表 1 に示す。

[0079] <実施例 2>

顔料として P i g m e n t B l u e 6 0 / P i g m e n t B l a c k 7 混合顔料 (N a v y B l u e) を用いた以外は、実施例 1 と同様にして原着メタ型全芳香族ポリアミド原綿を製造した。得られた原綿についての各種測定結果を表 1 に示す。

[0080] <比較例 3>

紡糸・凝固工程において、凝固液の組成を、水 / D M A c (量比) = 3 0 / 7 0 に変更した以外は、実施例 2 と同様にして原着メタ型全芳香族ポリアミド原綿を製造した。得られた原綿についての各種測定結果を表 1 に示す。

[0081] <実施例 3>

顔料として P i g m e n t B l a c k 7 を用いた以外は、実施例 1 と同様にして原着メタ型全芳香族ポリアミド原綿を製造した。得られた原綿についての各種測定結果を表 1 に示す。

[0082] <比較例 4>

紡糸・凝固工程において、凝固液の組成を、水 / D M A c (量比) = 3 0 / 7 0 に変更した以外は、実施例 3 と同様にして原着メタ型全芳香族ポリアミド原綿を製造した。得られた原綿についての各種測定結果を表 1 に示す。

[0083]

[表1]

	実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2	比較例 3	実施例 3	比較例 4
顔料の配合量 (質量%)	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
色相	Blue	Blue	Blue	Navy Blue	Navy Blue	Black	Black
明度指数 L*	34.7	35.3	35.1	30.1	30.0	28.6	28.4
緯度 (d t e x)	1.91	1.93	1.91	1.91	1.94	1.92	1.91
最大熱収縮率 (%)	6.3	7.6	10.5	7.0	8.8	7.1	8.2
残存溶媒量 (%)	0.08	0.30	0.60	0.08	0.41	0.09	0.49
キセノン アークファン メーター評価	ΔE* (24時間照射)						
	11.9	15.0	15.1	未測定	未測定	未測定	未測定
カーボン アークファン メーター評価	ΔE* (80時間照射)						
	20.0	24.5	30.0	未測定	未測定	未測定	未測定
	ΔE* (24時間照射)						
ΔE* (72時間照射)	1.59	未測定	2.16	0.26	0.43	0.34	0.62
	2.40	未測定	3.47	0.74	1.23	0.49	1.18
実施例 ΔE* / 比較例 ΔE* (%)							—

産業上の利用可能性

[0084] 本発明の繊維は、長時間の露光による繊維の変褪色、および火炎暴露や輻射熱等の高温加熱による熱収縮が抑制された原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維となる。したがって、本発明の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維は、

これら特性を必要とする消防服や耐熱作業服に好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 残存溶媒量が繊維質量全体に対して0.1質量%以下である原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維。
- [請求項2] カーボンアークフェードメーターにて135V・17Aで72時間照射前後の色差(ΔE^*)が、繊維中の残存溶媒量が0.4質量%以上である同一顔料を同量添加した原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維の色差(ΔE^*)に対して、75%以下である請求項1記載の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維。
- [請求項3] キセノンアークフェードメーターにて1.1W/m²で80時間照射前後の色差(ΔE^*)が、24.0以下である請求項1記載の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維。
- [請求項4] カーボンアークフェードメーターにて135V・17Aで72時間照射前後の色差(ΔE^*)が、2.5以下である請求項1記載の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維。
- [請求項5] 昇温速度100℃/min、温度範囲25～500℃での最大熱収縮率が7.5%以下である請求項1～4いずれか記載の原着メタ型全芳香族ポリアミド繊維。