アクリル繊維 — 過去 10 年の技術的トピックスと将来展望 —

Acrylic Fiber — Innovation During Past Ten Years and in Future —

竹 内 悟

1. はじめに

過去 10 年間の合成繊維を取り巻く環境は、中国の急激な経済成長、ポリエステル繊維の生産量増加、繊維メーカーの世界的再編や事業撤退など大きく様変わりしてきた。アクリル繊維においてもこの環境変化は同様であり、生産量や輸出入における各国・地域の勢力地図に大きな差がみられるようになった。表 1 に世界の三大合繊生産量の推移を示す¹⁾。ポリエステル繊維の生産量は 2 倍以上と飛躍的に伸びている一方で、アクリル繊維の生産量は微増であり、ここ数年は約 270 万トン/年と横這い状態にある。世界の生産量比率において、合繊の中心が用途展開も含めてポリエステル中心に進んだことがわかる。図 1 に国・地域別のアクリル繊維生産量の推移を示す¹⁾。アクリル繊維の全生産量がほぼ横這いにある中で、中国の生産量増加が目立つ。一方、西欧(トルコ含む)は横這い、米州、日本は 90 年代後半から減少傾向にある。西欧はトルコを外して考えた場合、実質的に減少傾向にあるといえる。図 1 からアクリル繊維産地の世界の位置付けとして、先進国メーカーが事業縮小、事業再編化に向かう中で、中国が世界の中心に移行しつつあることがわかる。日本国内に目を向けると、長年 7 社であったアクリル繊維メーカーは、2002 年に旭化成工業(株)が、2003 年に鐘紡(株)がそれぞれ事業撤退を表明し、今後はメーカー 5 社となる状況である。

この様な事業環境の中、国内アクリル繊維メーカーは生き残りをかけ、また収益性向上のため、各社独自の優位性を備えた技術開発、素材開発に取り組んでいるのが現状と思われる。

本報では、過去 10 年のアクリル繊維の製造技術について、主に公開特許の内容からその技術動向を探った。

SATORU TAKEUCHI
三菱レイヨン株式会社繊維開発センター
1G 副主任研究員 工学修士
〒739-0693 広島県大竹市御幸町 20-1
Tel: 0827-52-0605 Fax: 0827-52-0610
E-mail: takeuchi-sa@mrc.co.jp
〈専門〉高分子化学
〈趣味〉テニス、読書

表 1 世界の繊維品種別生産量(万トン)

年	ポリエステル	ナイロン	アクリル
1992	992	367	236
1997	1541	403	270
2002	2096	391	274

図 1 アクリル繊維生産量(万トン)

2. 技術動向

2.1 特許動向

公開特許の調査対象範囲は、以下とした。

- ・公開日：1994 年～2003 年(11 月末まで)
- ・調査条件：特許公開公報をもとに、特許名称及び本文中にアクリル繊維、アクリル系繊維を含むものを抽出した。
- ・抽出特許の分類：特許内容から以下の 5 区分とした。限定できないものについては調査対象から除外した。
 - ・繊維(主として原系に関する特許)
 - ・製造
 - ・繊維製品(衣料、建寝装、不織布分野。原系以降の中間加工製品含む)
 - ・非繊維製品(上記の従来分野以外)
 - ・炭素繊維(耐炭化繊維含む)
- ・主要メーカー：次の 7 社とした。旭化成、鐘紡、帝人、東邦テナックス(東邦レーヨン含む)、東レ、日本エクスラン(東洋紡含む)、三菱レイヨン

図 2 に、過去 10 年間のアクリル繊維、アクリル系繊維に関する全公開および主要 7 社公開の特許件数の推移を示

す。図3に主要7社公開特許の分類別特許件数の推移を示す。

全体的に特許件数の推移は減少傾向にある。これは、全公開件数の大部分を占める主要7社の原系に関する出願が減ったためである。この10年間の出願件数の減少は、前報²³⁾でも指摘されているようにアクリル繊維の製造技術が成熟期に達していることがより顕著に反映されたためであると推定される。一方、炭素繊維特許は出願件数が増加しており、積極的な開発が進められていることが示唆される。製造特許、繊維製品特許については件数が少ないながらもほぼ安定的に出願されていることから、繊維メーカーは原系単独だけでなく製造技術、製品も含めた大括りの特許を取得することにより、自社繊維製品の市場基盤をより強固にしようとする各社の特許戦略がみてとれる。合成繊維の中でアクリル繊維は産業資材用途が少ないといわれるが、公開件数の動きをみると、従来の衣料、建寝装用途以外の非繊維製品の特許も安定的に出願されている。このことから、新しい用途開発の探索についても進められているようである。なお、原系特許は減少傾向であるが、90年代後半から下げ止まりが見られ、最近では微増となっている。

2.2 個別技術の開発動向

この10年間の公開特許における技術内容を細分化した。表2は原系のみを機能別、形態別、風合い別に分類したものである。機能別は、さらに個別に細分化している。多機能繊維については、機能を複数個有するとしてカウントしたので重複する部分がある。

開発動向は大きく見ると以下のようなものである。

機能別に関しては、付与機能、技術内容とも多面的になっているが、特許件数は減少している。これは、従来からの要求機能に対して技術の高度化が進む一方で、技術が完成域に近づいているためと推定する。完成に近づいている具体的な機能は、抗ピル性、難燃性、抗菌性、撥水・撥油性などである。一方、この10年間で特許件数が増加し、より高度な技術が導入された機能は消臭性、導電性、保温性などである。これらの機能は、「環境」「健康」「快適」をキーワードに $+\alpha$ 機能として新しく市場に受け入れられ

た機能である。市場で受け入れられ、定着した理由は、消費者が体感しやすく効果をイメージしやすい点にあると思われる（例えば、官能的に嫌な臭いが消える、静電気のパチパチが起こりにくくなる、暖かさが持続するなど）。継続的に特許出願されている機能は吸水・吸湿性である。吸水・吸湿性付与は合成繊維に対して最も要求される機能の一つであり、この機能付与に関する各社の研究開発の重み付けが依然高いものであることが推定される。上記カテゴリーに含まれない新しい機能付与の特許出願も目立ち、付与機能の多面化が起こっている。UVカット、ビタミン等の天然物機能の利用、pH緩衝性付与にみられるスキンケア機能などが挙げられる。このことは、繊維メーカーの市場要求の広がりに対する新しい試みと次の核となる機能の模索を示している。機能に関する他の特徴的な動向は、従来は単一機能の付与が普通であったが、近年は複合機能を有する繊維素材の開発が増加しているである。

形態別に関しては、安定的な出願件数がみられる。技術内容はノズル、紡糸条件適正化等による繊維賦型化技術や極細化技術が代表的である。アクリル繊維の製造方法は、メーカー各社毎に、重合方法、紡糸方式、後処理工程が異なる為、これを反映して、各繊維メーカー固有の製造条件を生かした技術内容となる傾向が強い。

風合いに関しては、原系単独の出願数は少なく、製品としての特許出願の傾向がみられる。断面形状や添加油剤の規定により、獣毛調、ソフト風合いを目指した技術が紹介されている。

以下、機能付与を中心に過去10年間の代表的な技術について紹介する。なお、技術内容の詳細については特許内容だけでなく機能付与に関する成書等⁴⁾⁵⁾も参考にした。

2.2.1 抗菌性

過去10年で市場に抗菌性グッズが溢れていることからわかるように、現時点では一般的な機能となっている。技術ポイントは抗菌性発現物質の選択とそのアクリル繊維への複合化であり、第4級アンモニウム塩に代表される有機系抗菌剤、銀イオン、銅イオンに代表される金属含有有機系化合物の練り込み及び後加工が技術の主流である。抗菌

図2 アクリル繊維関連の特許公開件数

図3 主要7社公開特許

表2 主要7社公開特許における繊維細分化

	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	累計
抗ピル	0	2	0	2	1	1	0	0	0	0	6
難燃	5	6	6	4	3	0	0	0	0	2	26
抗菌	1	2	5	8	4	0	3	1	1	1	26
消臭	1	4	0	9	3	1	0	0	0	2	20
吸水吸湿	5	7	1	3	1	2	2	3	0	3	27
撥水撥油	2	1	0	0	0	0	0	0	0	0	3
保温(蓄熱含む)	2	4	0	0	0	0	2	0	0	0	8
制電(導電含む)	3	5	2	10	2	1	2	0	1	0	26
その他、機能	3	7	3	1	2	1	4	4	2	5	32
機能(上記累計)	22	38	17	37	16	6	13	8	4	13	174
形態	7	10	9	7	5	9	5	0	3	5	60
風合い	0	1	0	2	0	2	1	3	2	0	11
累計	29	49	26	46	21	17	19	11	9	18	245

性に関する特許件数は徐々に減少しているが、最近の傾向として天然系抗菌剤を利用した特許が増加している。キトサンをアクリル紡糸原液であるロダン酸ソーダまたはロダン酸アンモニウム水溶液に溶解しその紡糸原液から繊維を得る技術⁶⁾や、茶カテキンに代表されるポリフェノールを一次緻密化工程後の繊維に接触させスチーム弛緩熱処理して繊維を得る技術⁷⁾などが紹介されている。抗菌機能の範疇も広がっており、関連機能として、ピレスロイド系化合物添加による防ダニ性⁸⁾、有機カルボン酸及び/又はそのアルキルエステルを主剤とする薬剤を担持させた防虫性⁹⁾が紹介されている。

2.2.2 消臭性

消費者の清潔志向の高まりに伴い、この10年で本機能に対する市場要求は急速に伸びてきた。臭気を直接、繊維を用いて化学的・物理的に消臭させる技術の提案が多種多様に紹介されている。酸性悪臭(酢酸、イソ吉草酸などの有機酸)、塩基性悪臭(アンモニア、アミン含有物質)、生活4大悪臭(アンモニア、硫化水素、トリメチルアミン)だけでなく、近年はタバコ臭、加齢臭(ノネナール)に対する消臭や、シックハウス(ホルムアルデヒド)対策に対する要求も高くなっている。

一般的な消臭技術として、酸性悪臭に対してはアミン化合物や塩基性金属酸化物(酸化亜鉛、アルカリ土類金属酸化物)を繊維に付着させる技術が、塩基性悪臭に対しては酸化ケイ素を繊維に付着させる、あるいは繊維にカルボキシル基を導入する技術が用いられる。特許技術として、酸性基含有アクリル末乾燥繊維とポリアミンの湿熱結合により得られる酸性臭消臭繊維¹⁰⁾、アクリル系繊維に対してヒドラジン架橋処理と加水分解処理を行うことによりカルボキシル基を含有させたアルカリ性ガス吸収性繊維製品¹¹⁾、ケイ酸金属塩又はアルミノケイ酸金属塩の微粉末を紡糸原液に添加することにより得られるアンモニア、硫化水素、酢酸に対して消臭作用のある繊維¹²⁾、カルボキシル基含有

アクリル繊維とキトサンを後加工でポリイオンコンプレックス形成させることによりタバコ臭の原因物質であるアルデヒド類に対して消臭効果のある繊維¹³⁾など多くの技術が紹介されている。また、金属フタロシアニンを担持させることにより4大悪臭消臭に効果のある繊維技術の紹介がある¹⁴⁾。最近では、強い酸化分解力を有する光触媒酸化チタンを利用する技術も提案されている¹⁵⁾。

2.2.3 保温

アクリル繊維は軽く保温性に優れていることから、一般的に秋冬素材として利用されている。最近ではさらに熱を積極的に繊維に蓄え、保温性をより向上させようとする技術開発の動きが目立つ。特許技術として、吸湿による湿潤熱を利用するために親水性基を導入する技術、固体-液体相転移を有する蓄熱剤を紡糸原液に添加し繊維を得る技術¹⁶⁾、吸光蓄熱性と遠赤外線放射性である酸化鉄系セラミックスを紡糸原液に添加し繊維を得る技術¹⁷⁾などが挙げられている。

2.2.4 制電・導電

合成繊維は元来、静電気が発生しやすい素材であり、中でも環境湿度の低い秋冬に用いられるアクリル繊維に対しては特に静電気抑制の要求が高い。この機能の出願は継続的に行われている。技術的には、ポリオキシエチレン含有物質、カーボンブラック、硫化銅などの金属化合物等とアクリル繊維を複合化する従来技術の応用が多数を占め、導電剤種や複合型式の規定による導電性能向上や繊維白度向上の技術が紹介されている。

2.2.5 吸水・吸湿

要求必須機能の一つとして安定的な出願件数がみられる機能である。従来の主要技術は、繊維自身の化学構造や毛細管現象を利用したものであるが、近年、異種ポリマー複合化による相分離を利用した多孔性発現の技術(例えば、

アクリルポリマーと酢酸セルロースポリマーをブレンドし、相分離状態で湿式紡糸する技術¹⁸⁾が提案されている。また、アクリル系繊維の化学改質にて得られるカルボキシル基を利用した技術¹⁹⁾が提案されており、この繊維は吸水・吸湿の単一機能だけでなく難燃性、抗菌性、消臭性、抗ビル性、制電性、保水性、pH 緩衝性付与などの複合機能を有することが特徴として挙げられている(上記の消臭、保温技術の項も参照)。さらに、タンパク質などの天然系保湿物質が有する吸湿性を利用しようとする試みがあり、アクリル系ポリマー原液にケラチン蛋白質微粒子を添加して紡糸することにより得られる繊維²⁰⁾の紹介がある。この天然系保湿物質とアクリル繊維の複合化の動きは特に後加工において顕著である。

2.2.6 非繊維製品

産業資材向けの非繊維製品に関する特許は、件数は少ないが安定的に出願されている。例えば、アクリロニトリル系ポリマーと高酸価アクリル樹脂系ポリマーのポリマーブレンドにて得られる繊維は、紙や不織布にバインダー繊維として使用したとき、十分な乾紙強度を発現することが紹介されている²¹⁾。また、膜の一表面に孔層とその空隙率を規定することにより得られるポリアクリロニトリル系精密濾過膜は透水性に優れることが紹介されている²²⁾。非繊維製品の中では、バインダー繊維素材への提案²³⁾と、分離膜、中空糸膜、濾過シート等の膜用途に対する提案が多い²⁴⁾。

その他、特定の織度範囲のアクリル繊維を一定割合だけ混合することにより得られる鮮明化と高解像度化が可能なインキ吸蔵用繊維集合体シート²⁵⁾や、フィブリル化アクリル繊維とポリアクリロニトリル繊維(PAN 繊維)の複合にて得られる電解液との親和性が高い電極隔離板用シート状材料²⁶⁾などがある。

2.3 技術トピックス

過去 10 年の技術開発面の特徴は、アクリル繊維の高付加価値化を目指したより高度な材料設計にあると考える。異種材料複合化技術や、ニトリル基の反応性の高さを利用した化学改質技術など注目する技術が多くみられる。これらの技術を応用した上市素材の中で、以下の①②の 2 件が過去 10 年において繊維学会技術賞を受賞している。また異種材料複合化に関する技術として、ポリマーブレンド技術を応用した③が昨年、繊維研合織賞テクニカル部門賞を受賞している。

①「白色系蓄熱保温・導電アクリル繊維の開発」三菱レイヨン(2000)

白色系導電性セラミックスの複合化により、導電性に加え蓄熱保温性をも兼ね備えたアクリル繊維である。アクリル繊維の芯部に 20v/v% 以上の高濃度で光熱変換機能を有する白色系導電性セラミックス(アンチモン・スズ酸化物コーティング酸化チタン)を、同微粒子の凝集体サイズを 0.5~10 ミクロンの範囲に制御して練り込み、繊維軸方向

に導電パスを形成している。本アクリル繊維は、紡績糸中へ 3% 程度の少量混綿するのみで制電性紡績糸を得ることができ、更に 10% の混綿で熱線光照射下において 2~8℃ の蓄熱(昇温)効果を得ることができる。シースコア構造を有するアクリル繊維として世界で唯一、生産化に成功している。

②「吸放湿発熱材“プレスサーモ”」ミズノ、東洋紡、サカレン(2001)

アクリル系繊維に親水基(カルボキシル基変性とその金属塩)と架橋構造を導入したアクリレート系繊維「エクス」が有する吸放湿性、発熱保温性を製品設計に応用した“プレスサーモ”は、その吸放湿発熱機能が注目されている。「エクス」は吸放湿、発熱保温以外にも、保水・吸水、pH 緩衝、抗菌、消臭、難燃、制電、抗ビル、速乾などの多機能をうたっており、調温、調湿、和調の 3 つの効果を備えたコンディショニングファイバーという新しい概念を提案している。

③ アセテート・アクリル複合繊維「ルネス」三菱レイヨン(2003)

「ルネス」はベースとなるアクリルポリマー中にアセテートポリマーをブレンドして紡糸することにより得られる海島構造型の指定外繊維である。キトサンも複合化されている。アセテート物性の弱さを補い、アクリル繊維の強度を保持するように繊維構造を設計することにより紡績可能な繊維物性を得ている。アセテートが有する吸湿・保湿効果の利用により、従来のアクリル繊維にはない優れた吸湿保湿効果を持つ。本繊維も多機能繊維であり、吸湿発熱、保湿、消臭(汗臭の主成分である酢酸、イソ吉草酸、ノネナール)、抗菌など複数の機能を有する。

その他、技術トピックスとして、アクリル繊維の製造方法を根本的に改革するための試みである溶融紡糸法によるアクリル繊維を紹介する。BP Chemicals 社は溶融紡糸可能なアクリル繊維原料ポリマーを 1998 年に“Amlon™”の商標で発表した。この樹脂は、共重合ポリマーの AN シークエンス・ランダム化と加熱環化を抑制する安定剤の開発によって、通常の溶融紡糸法によりアクリルフィラメントが製造でき、延伸、加工、染色が可能であると言われている²⁷⁾。

3. おわりに

アクリル繊維の特許調査から、近年の技術動向は、新機能素材及び用途開発が重視されているようである。今後の国内アクリル繊維メーカーの素材開発の方向性については、輸出比率の増加、内地需要の減少、他素材との競争などの事業環境を考えると、これからは日本でしかできない付加価値の高い素材開発へのシフト、アクリル繊維独自の製法や特性を生かした開発がますます進むと思われる。製造技術に関する将来展望としては、複合化を中心としたさらなる技術の高次化とともに、バイオケミカルズ、ナノ構造制

御、超臨界流体などの新規技術導入による新素材設計、従来思想とは異なる技術の融合化へ挑戦は向かうと考えられる。

参考文献

- 1) 日本化学繊維協会資料頒布会、*繊維ハンドブック* (2004).
- 2) *繊維学会会誌*, **40**、No. 4・5(1984).
- 3) *繊維学会会誌*, **50**、No. 6(1994).
- 4) *機能性繊維の現状と応用展開*、東レリサーチセンター (1997).
- 5) *新感覚・新機能性繊維*、東レリサーチセンター(2001).
- 6) 特開平 8-260237 など
- 7) 特開 2000-314083
- 8) 特開平 9-132868
- 9) 特開 2000-54259
- 10) 特開平 8-74177
- 11) 特開平 10-245778
- 12) 特開平 9-157978
- 13) 特開平 9-41269 など
- 14) 特開平 7-216743
- 15) 特開平 10-8327 など
- 16) 特開平 6-200409
- 17) 特開平 7-324220 など
- 18) 特開平 6-2213
- 19) 特開平 9-59872 など
- 20) 特開平 6-220714
- 21) 特開平 11-189915
- 22) 特開平 11-539
- 23) 特開 2000-265321、2002-69744、2003-166118
- 24) 特開平 10-314556、11-179174、11-30012825
- 25) 特開平 10-226191
- 26) 特開 2001-20195
- 27) L. E. Ball et. al, *International Fiber J.*, Apr., 42(1998)