

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3831837号
(P3831837)

(45) 発行日 平成18年10月11日(2006.10.11)

(24) 登録日 平成18年7月28日(2006.7.28)

(51) Int. Cl.

F I

D O 6 M 11/00 (2006.01)

D O 6 M 11/00 1 2 0

D O 6 M 11/50 (2006.01)

D O 6 M 11/50

D O 6 M 11/62 (2006.01)

D O 6 M 11/62

D O 6 M 101/06 (2006.01)

D O 6 M 101/06

請求項の数 1 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-205990 (P2001-205990)
 (22) 出願日 平成13年7月6日(2001.7.6)
 (65) 公開番号 特開2003-20560 (P2003-20560A)
 (43) 公開日 平成15年1月24日(2003.1.24)
 審査請求日 平成16年4月1日(2004.4.1)

(73) 特許権者 000005359
 富士紡ホールディングス株式会社
 東京都中央区日本橋人形町1丁目18番1
 2号
 (74) 代理人 100068124
 弁理士 大野 克躬
 (74) 代理人 100073117
 弁理士 大野 令子
 (72) 発明者 倉橋 五男
 静岡県御殿場市新橋615-3
 (72) 発明者 菊地 昭好
 静岡県駿東郡小山町小山129-1
 (72) 発明者 谷邊 博昭
 静岡県御殿場市東田中1959-37

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 再生セルロース繊維の加工方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

再生セルロース繊維を、酸、過酸化水素、及び過酸化水素に対して分解活性を有する金属化合物よりなる3成分を含む水溶液で処理した後、熱処理することを特徴とする再生セルロース繊維の加工方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、再生セルロース繊維、特にビスコース紡糸法で製造されるポリノジックあるいは溶剤紡糸法で製造される溶剤紡糸再生セルロース繊維等のフィブリル化を抑制する加工

10

【0002】

【従来の技術】

再生セルロース繊維は、ビスコース法で製造される普通レーヨン、高重合度パルプを用いた高結晶、高配向性を有するポリノジック繊維や、銅アンモニア法で製造される銅アンモニアレーヨンが知られている。

【0003】

また、近年、セルロースの溶剤としてアミノキサイド系溶剤を用いて製造される溶剤紡糸再生セルロース繊維が開発され、利用されている。しかしながら、特に再生セルロース繊維のうち溶剤紡糸再生セルロース繊維やポリノジック繊維は、高結晶、高配向性のため

20

に摩擦等の物理的な要因によって容易にフィブリル化する特徴がある。このフィブリル化しやすい特徴を利用して、例えば、これら繊維からなる編織物に揉み、叩き等の物理的な力を加えて著しくフィブリルを発生させた後、セルロース分解酵素を用いて発生したフィブリルの大半を除去し、微細なフィブリルのみを残存させた、所謂、ピーチスキン調の製品も開発されている。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、この方法は加工に長時間を要すること、被染物の色相の再現性に問題があること、強力低下が起こり薄物に適應することが困難であること、洗濯を繰り返すことによって、再びフィブリルが発生して著しく品位を損なう等の問題があり、用途、使用方法等が限られている。また、最近は繊維製品のニーズも多様化し、洗濯を繰り返してもフィ

10

【 0 0 0 5 】

このような観点から、ポリノジック繊維や溶剤紡糸再生セルロース繊維のフィブリル化を防止するための方法が多数提案されている。例えば、特開平 7 - 7 0 9 3 0 号公報にはホルマリン系処理剤を用いる方法が、また特開平 9 - 3 0 2 5 8 4 号公報や特開平 1 0 - 1 9 5 7 6 5 号公報にはエポキシ系処理剤を用いる方法が開示されている。

【 0 0 0 6 】

しかしながら、これらの方法はいずれも多官能試薬を用いて、セルロース間に架橋反応を生じさせることによってフィブリル化を防止する方法であるために、繊維の柔軟性を損なう欠点がある。一方、特開平 1 1 - 6 1 6 4 2 号公報には発生させたフィブリルを、再生セルロース繊維を得るとき用いられる溶剤であるアミノオキサイドと界面活性剤を用いて溶解除去する方法が開示されているが、この方法はかかる溶剤を用いているために、繊維が粗硬となり柔軟な風合いを損なう欠点を有している。

20

【 0 0 0 7 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は、ポリノジック繊維や溶剤紡糸再生セルロース繊維の欠点であるフィブリル化を抑制して、繊維製品の強度や繊維の有する柔軟な風合いを損なうことなく、洗濯を繰り返しても外観を損なうことのない再生セルロース繊維の加工方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 8 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、上述した欠点を解決するために鋭意検討を重ねた結果、再生セルロース繊維を、酸、過酸化水素、及び過酸化水素に対して分解活性を有する金属化合物よりなる 3 成分を含む水溶液で処理した後、加熱処理をすることにより、ポリノジック繊維や溶剤紡糸再生セルロース繊維のフィブリル化を著しく抑制でき、しかも繊維強度、柔軟な風合いを損なわずに、洗濯を繰り返しても外観を損なわないことを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【 0 0 0 9 】

即ち、本発明は、繊維表面近傍のみを強く酸化して、グリコシド結合の開裂を生起し、繊維表面近傍のセルロース分子の重合度のみを低下せしめることによって、ポリノジック繊維あるいは溶剤紡糸再生セルロース繊維の高重合度、高結晶性、高配向性によって引き起こされるフィブリル化現象を抑制しようとする加工方法である。

40

【 0 0 1 0 】

したがって、本発明による加工処理をした被処理物は、重合度の低下が繊維表面近傍のみにとどまっているため、強度低下が僅かで、しかも柔軟な風合いを損なわずに、洗濯を繰り返してもフィブリルが発生しにくく、外観を損なうことがない。

【 0 0 1 1 】

【 発明の実施の形態 】

本発明で用いられる再生セルロース繊維とは、ポリノジック繊維と溶剤紡糸再生セルロース繊維である。その形態は綿状、糸状、編物、織物、不織布等が挙げられる。

50

【 0 0 1 2 】

本発明は、ポリノジック繊維と溶剤紡糸再生セルロース繊維よりなる再生セルロース繊維の加工処理に、酸、過酸化水素、及び過酸化水素に対して分解活性を有する金属化合物の3成分を含む水処理液を用いることを特徴とする。酸化反応に対する影響が大きい、過酸化水素に対して分解活性を有する金属化合物の濃度を金属元素に換算し、その値を100倍した値を用いると、水処理液中の3成分の濃度の合計は、2～5%の範囲で使用することが好ましい。3成分の濃度の合計が2%に満たない場合はフィブリル化を抑制する効果が不十分で好ましくない。3成分の濃度の合計が5%を超えると繊維強度が低下するので好ましくない。

【 0 0 1 3 】

10

次に、3成分を構成する各成分について述べると、酸は過酸化水素の安定剤としての機能と、グルコシド結合を開裂させるための補助的な機能を有する鉱酸、有機酸を使用することが出来るが、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の鉱酸は処理装置に用いる金属類を腐食させるので好ましくなく、有機酸の使用が好ましい。このような有機酸としてはギ酸、酢酸、プロピオン酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等を挙げることが出来るが、特に不揮発性の酸である酒石酸、リンゴ酸、クエン酸等が好適である。これらの有機酸を単独または二種以上を混合し、濃度が0.5%以上となるように添加して使用するのが好ましい。添加量が0.5%よりも少ないと過酸化水素の安定性が低下する。

【 0 0 1 4 】

過酸化水素は、本加工の中心的な処理剤であり、1%以上添加して使用するのが好ましい。添加量が1%よりも少ないとフィブリルの抑制効果が不十分となり好ましくない。

20

【 0 0 1 5 】

過酸化水素に対して分解活性を有する金属化合物は、過酸化水素に対して分解活性を有するチタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅等の重金属の内、水処理浴中に溶解する塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酢酸塩あるいはこれらの複塩やエチレンジアミン四酢酸（以下、EDTAと略記する）、ジエチレントリアミン五酢酸（以下、DTPAと略記する）等の錯化合物が好適に用いられる。しかしながら、金属の毒性、環境中へ放出された場合の影響を考えれば、鉄の塩酸塩、硝酸塩、硫酸塩あるいは鉄のEDTAやDTPA等の錯化合物が特に好ましい。本発明では、これらの金属化合物を単独または二種以上を混合して、金属元素に換算した濃度が0.005%（100倍した値として0.5%）以上となるように添加して使用するのが好ましい。添加量が0.005%よりも少ないとフィブリルの抑制効果が不十分となり好ましくない。

30

【 0 0 1 6 】

本発明においては、各成分がそれぞれ上記のような範囲で添加され、しかも3成分の濃度の合計が過酸化水素に対して分解活性を有する金属化合物の濃度を金属元素に換算して100倍した値を用いると、3成分の濃度の合計が、2～5%の範囲となるような水処理浴中でポリノジック繊維あるいは溶剤紡糸再生セルロース繊維の処理を行う。3成分をポリノジック繊維あるいは溶剤紡糸再生セルロース繊維に付与した後、熱処理を行う。3成分の付与方法は、一般的に行われている方法が用いられ、パディング法が好適に用いられる。即ち、上記3成分を含む水処理浴を調製し、この液中に常温で1～10秒間浸漬し、その後絞って3成分を被処理物に付与すればよい。このときの絞り率は通常の範囲内であればよく、60～100%の範囲で選択される。また熱処理の方法は一般的に行われている方法を用いればよく、特にスチーミングが好ましく、スチーミングの条件は95～105℃で1～5分間行えばよい。また、未精練繊維等の浸透性を改善する目的で水処理液浴に界面活性剤等を加えても差し支えない。

40

【 0 0 1 7 】

本加工処理をした後染色処理しても、フィブリルが抑制されているため繊維製品の仕上り品位の向上が計られる。さらに高度な風合いを追求するために、本発明による加工を実施した後、例えば、公知の方法としてのセルロース分解酵素で処理する方法等を施してもよい。

50

【 0 0 1 8 】

本発明は、ポリノジック繊維あるいは溶剤紡糸再生セルロース繊維とその他の繊維、例えば、木綿、麻、ウール、シルク等の天然繊維、普通レーヨン、銅アンモニアレーヨン、ハイウエットモジュラスレーヨン等の再生セルロース繊維、ナイロン、アクリル、ポリエステル等の合成繊維等を混用した綿状、糸状、織物、編物、不織布等にも適用することが出来る。本発明によれば、これらの繊維製品に対して、柔軟な風合いを損なうことなく、フィブリルの発生を抑制して、洗濯を繰り返してもフィブリルの発生がなく外観を損なうことがない加工方法を提供することが出来る。

【 0 0 1 9 】

【 実施例 】

10

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこの範囲に限定されるものではない。なお、外観、風合い、引裂強さ、破裂強さ、過酸化水素の安定性は以下の方法により測定した。

【 0 0 2 0 】

外観

フィブリルの状態を確認するために外観検査として染色して検査した。その方法は、試料を 3.0% (owf) の黒色染料 (Sumifix Black B150%、住友化学 (株) 製)、5% 硫酸ナトリウム、2% 炭酸ナトリウムを含む 50 L の染色浴中で、70 で 60 分間染色した後、洗浄した。さらに 0.2% のシリコーン系の仕上油剤 (シリコーラン AN-1700、一方社油脂工業 (株) 製) を含む処理浴中で 40 で 20 分間油剤処理し、脱水、乾燥した後 JIS L-0217 103 法 (家庭洗濯) で 30 回洗濯後の試料を 5 人の検査員で目視判定し、下記の基準で判定した。

20

：フィブリルの発生が見られず外観が著しく優れている。

○：フィブリルの発生が見られず、外観に優れている。

：フィブリルの発生は少ないが、外観がやや劣る。

×：フィブリルの発生が多く、外観が劣る。

【 0 0 2 1 】

風合い

JIS L-0127 103 法 (家庭洗濯) で 30 回洗濯後の試料を、5 人の検査員によって官能検査で調べ、柔軟性を次の基準で判定した。

30

5 人全員良い： 3 ~ 4 人良い： ○ 1 ~ 2 人良い： 5 人全員悪い： ×

【 0 0 2 2 】

引裂強さ (N { kg f })

JIS L-1096 8-15D (ベンジラム法) に準じて測定した。

【 0 0 2 3 】

破裂強さ kPa

JIS L-1018 A 法 (ミューレン法) に準じて測定した。

【 0 0 2 4 】

過酸化水素の安定性 (%)

酸と金属化合物と過酸化水素を混合した処理液について、調製直後と 25 で 2 時間後の過酸化水素の濃度を求め、2 時間後の過酸化水素の濃度を調製直後の過酸化水素の濃度で除した値を 100 倍し、分解率を求めて安定性の目安とした。なお、過酸化水素の濃度の測定は、100 ml のコニカルビーカーに処理液約 5 g を正確に秤量し、20% 硫酸水溶液を 2 ml 加えた後、N/2 - 過マンガン酸カリウム溶液で滴定し、過マンガン酸カリウムの微紅色が消えなくなる点を終点として、次式により求めた。

40

【 数 1 】

$$\text{過酸化水素の安定性 (\%)} = \frac{0.0085 \times f \times b}{a} \times 100$$

但し、a は処理液の採取量 (g)

b は N / 2 - 過マンガン酸カリウムの滴定量 (cm³)

f は N / 2 - 過マンガン酸カリウムのファクター

【0025】

〔実施例 1〕

晒処理されたポリノジック繊維（フジボウ愛媛（株）製）を用いた 50 番手単系使いの平織物（経密度 132 本/吋、横密度 80 本/吋）を通常の連続糊抜き精練して平織物（1）を得た。過酸化水素、鉄（III）（EDTA を鉄元素に換算して 100 倍した値）、リンゴ酸を含む表 1 に記載した濃度の 10 種の水処理液を各 50 L 調製し、各水処理液の過酸化水素の安定性を測定した。それぞれの水処理液に 115 cm × 10 m の大きさの平織物（1）の各 1 枚を 2 秒間浸漬し、絞り率 85 % で絞り、直ちに 102 で 1.5 分間スチーミング処理を行った後、水洗、乾燥して試料 No. 1 ~ No. 10 を得た。得られた

【0026】

【表 1】

試料		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8	No. 9	No. 10
処理 液 条 件	項目										
	過酸化水素 (%)	0.5	2	2	1	1.5	2	1	2	3	3
	鉄 (100 倍した値) (%)	1	0.2	1	0.5	0.7	1	2	1.5	1	3
	リンゴ酸 (%)	1	1	0.2	0.5	0.8	1	2	1.5	1	2
性 能	3 成分の合計濃度 (%)	2.5	3.2	3.2	2	3	4	5	5	5	8
	外 観	△	△	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	風 合 い	△	△	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	引 裂 強 さ (N(kgf))	13.7	14.1	13.1	13.8	13.6	12.5	13.3	13.4	12.4	7.2
	過酸化水素の安定性 (%)	97	99	62	98	99	97	94	91	95	96

【0027】

表 1 から明らかなように、3 成分の濃度の合計が好ましい範囲の 2 ~ 5 % であっても、1 成分が好ましい濃度に満たない場合は、試料 No. 1, 2 のように外観よりフィブリルの抑制効果が不十分であったり、試料 No. 3 のようにフィブリルの抑制効果は充分であっても過酸化水素の安定性が著しく劣るので好ましくない。各成分の濃度が好ましい濃度以上であり、なおかつ 3 成分の濃度の合計が好ましい範囲である試料 No. 4 ~ 9 はフィブリルの発生が抑制され外観、風合い共に優れていることが判る。試料 No. 7 ~ 9 は、引裂強さに低下が見られるが、この程度の低下は実用上問題になるものではない。ちなみに引裂強さについては、7.8 N { kgf } 以上が一般的に業界の基準値となっている。試

料No. 7～9はこれより明らかに高い数値を示しており、問題になるものではない。試料No. 10はフィブリルが抑制され外観、風合い共に優れているが、3成分の濃度が好ましい範囲を超えているために、引裂強さが低下し、好ましくない。

【0028】

〔実施例2〕

溶剤紡糸再生セルロース繊維であるレンチング・リヨセル（商品名、レンチング社製）を用いた50番手単糸使いの平織物（経密度132本/吋、緯密度80本/吋）を通常の連続糊抜き精練して平織物（2）を得た。過酸化水素を2%、塩化第二鉄を鉄元素に換算して0.015%、クエン酸を1.5%含む3成分の濃度の合計が5%（鉄の値は100倍した）である水処理液の各50L2つを準備し水処理液の過酸化水素の安定性を測定した。次いで実施例1と同様の方法でそれぞれの大きさが115cm×10mの平織物（2）と実施例1で得た平織物（1）を水処理液で処理し試料No. 11と試料No. 12を得た。また、未加工の平織物（1）と（2）を準備し比較試料1, 2とした。得られた試料No. 11, 12および比較試料1, 2について、外観、風合い、引裂強さを測定した。結果を表2に示す。

【0029】

【表2】

試料		No. 11	No. 12	比較試料1	比較試料2
項目	過酸化水素(%)	2	2	—	—
	鉄(100倍した値)(%)	1.5	1.5	—	—
	クエン酸(%)	1.5	1.5	—	—
	3成分の合計濃度(%)	5	5	—	—
性能	外 観	◎	◎	×	×
	風 合 い	◎	◎	×	×
	引 裂 強 さ (N{kgf})	12.4	13.2	14.3	14.8
	過酸化水素の 安定性(%)	93	93	—	—

【0030】

表2から明らかのように、酸をクエン酸に変えても、また鉄化合物を塩化第二鉄に変えても、あるいは試料を溶剤紡糸再生セルロース繊維に変えても実施例1と同様に、各成分の濃度が好ましい濃度であり、3成分の濃度の合計が好ましい範囲であれば、比較試料1あるいは比較試料2と比較してフィブリルの発生もなく、著しく外観、風合いが優れていることが明らかである。

【0031】

〔実施例3〕

晒処理されたポリノジック繊維（フジボウ愛媛（株）製）を用いた60番手双糸を小型ビームに巻き整経した。過酸化水素を2%、塩化第二鉄を鉄元素に換算して0.01%、リンゴ酸を0.5%含む3成分の濃度の合計が3.5%（鉄の値は100倍した）である水処理液を50L準備し処理液の過酸化水素の安定性を測定した。該水処理液中を40m/

minの速度で前記ビームに巻取られた糸を解舒しながら通過させ、絞り率85%で絞り、次いで直ちに102で1.5分間スチーミング処理を行った後、洗浄して乾燥した。得られた60番手の加工処理された双糸を用いて天竺編機(18吋×24G×1392N)で天竺生機を得、これを試料No.13とした。また、ポリノジック繊維の60番手双糸を用いて、天竺生機を編成して、比較試料3とした。得られた試料No.13および比較試料3について、外観、風合い、破裂強さを測定した。その結果を表3に示した。

【0032】

【表3】

項目 \ 試料		No. 13	比較試料3
処理液条件	過酸化水素(%)	2	—
	鉄(100倍した値)(%)	1	—
	リンゴ酸(%)	0.5	—
	3成分の合計濃度(%)	3.5	—
性能	外 観	◎	×
	風 合 い	◎	×
	破裂強さ(kpa)	6.8	7.5
	過酸化水素の安定性(%)	95	—

10

20

30

【0033】

表3から明らかなように、糸を本発明の方法で処理して該処理糸を用いて編物にしても、処理液の各成分の濃度が好ましい濃度であり、3成分の濃度の合計が好ましい範囲であれば、比較試料3と比較してフィブリルの発生もなく、著しく外観、風合いが優れていることが明らかである。

【0034】

〔実施例4〕

未晒のポリノジック繊維(フジボウ愛媛(株)製)を用いた30番手単糸を用いて実施例3と同様にして天竺生機を編成し、次いで通常の方法で精練漂白して天竺生機を得た。過酸化水素を2%、鉄(III)(EDTAを鉄元素に換算した値)0.01%、リンゴ酸を0.5%、クエン酸を0.5%含む3成分の濃度の合計が4%(鉄の値は100倍した)である水処理液を50L準備し過酸化水素の安定性を測定した。続いて大きさ1m×10mの天竺生機を該処理液中に2秒間浸漬し、絞り率85%で絞り、直ちに102で1.5分間スチーミング処理し洗浄、乾燥して試料No.14を得た。また、水処理液で処理しない天竺生機を比較試料4とした。得られた試料No.14および比較試料4について、外観、風合い、引裂強さを測定した。結果を表4に示す。

40

【0035】

【表4】

項目 \ 試料		No. 14	比較試料 4
処理液条件	過酸化水素 (%)	2	—
	鉄(100 倍した値) (%)	1	—
	リンゴ酸 / クエン酸 (%)	0.5/0.5	—
	3 成分の合計濃度 (%)	4.5	—
性能	外 観	◎	×
	風 合 い	◎	×
	破裂強さ (kpa)	6.5	7.2
	過酸化水素の安定性 (%)	97	—

10

20

【 0 0 3 6 】

表 4 から明らかなように、天竺生機編物を本発明の方法で酸を 1 種でなく 2 種使用しても、比較試料 4 と比較してフィブリルの発生もなく、著しく外観、風合いが優れていることが明らかである。また、過酸化水素の安定性に若干の低下は見られるが、実用上問題になるものではない。

【 0 0 3 7 】

〔実施例 5〕

晒処理されたポリノジック繊維（フジボウ愛媛（株）製）70%と木綿繊維30%からなる50番単糸の紡績糸を使用して実施例1と同様の平織物を得、通常の連続糊抜き精練漂白した平織物を得た。過酸化水素を2%，塩化第二鉄を鉄元素に換算して0.015%、リンゴ酸を1.5%含む3成分の濃度の合計が5%（鉄の値は100倍した）である水処理液を50L準備し過酸化水素の安定性を測定した。実施例1と同様の方法で大きさが115cm×10mの平織物を上述の水処理液で処理し試料No. 15を得た。また、水処理液で処理しない平織物を比較試料5とした。得られた試料No. 15および比較試料5について、外観、風合い、引裂強さを測定した。結果を表5に示す。

30

【 0 0 3 8 】

【表 5】

項目 \ 試料		No. 15	比較試料 5
処理 液 条件	過酸化水素(%)	2	—
	鉄(100倍した値)(%)	1.5	—
	リンゴ酸(%)	1.5	—
	3成分の合計濃度(%)	4.5	—
性 能	外 観	◎	×
	風 合 い	◎	×
	引 裂 強 さ (N{kgf})	12.8	14.1
	過酸化水素の 安定性(%)	94	—

10

20

【0039】

表5から明らかなように、ポリノジック繊維に他の繊維を混紡した織物でも、比較試料5と比較してフィブリルの発生もなく、著しく外観、風合いが優れていることが明らかである。引裂強さは比較試料5と比較して若干低下しているが、事実上問題になるものではない。

【0040】

【発明の効果】

本発明の再生セルロース繊維の加工法によれば、ポリノジック繊維あるいは溶剤紡糸セルロース繊維の欠点であった加工中あるいは洗濯を繰り返すことによるフィブリルの発生を抑制し、柔軟な風合いを損なうことなく著しく品位を高める効果があり、また、強度低下も少なく、これまでフィブリル化抑制処理に不向きであった薄物等を含め、幅広い分野でのフィブリル化抑制に利用することが可能である。

30

フロントページの続き

(72)発明者 安藤 興司

埼玉県越谷市越ヶ谷 5 - 3 - 16 ヴューラー越谷 203

審査官 平井 裕彰

(56)参考文献 特開平 06 - 057627 (JP, A)

特開平 04 - 091270 (JP, A)

特開平 11 - 181690 (JP, A)

特表 2000 - 507315 (JP, A)

特表平 08 - 507334 (JP, A)

特開平 11 - 081135 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06M11/00-15/715