

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6704915号  
(P6704915)

(45) 発行日 令和2年6月3日(2020.6.3)

(24) 登録日 令和2年5月15日(2020.5.15)

(51) Int.Cl.	F 1
D 0 1 F    2/00    (2006.01)	D 0 1 F    2/00
C 0 8 B    15/08    (2006.01)	C 0 8 B    15/08
C 0 8 L    1/02    (2006.01)	C 0 8 L    1/02
C 0 8 K    3/34    (2006.01)	C 0 8 K    3/34

請求項の数 12 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2017-530710 (P2017-530710)
(86) (22) 出願日	平成27年12月9日 (2015.12.9)
(65) 公表番号	特表2018-501413 (P2018-501413A)
(43) 公表日	平成30年1月18日 (2018.1.18)
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/079148
(87) 国際公開番号	W02016/091963
(87) 国際公開日	平成28年6月16日 (2016.6.16)
審査請求日	平成30年10月25日 (2018.10.25)
(31) 優先権主張番号	102014018139.1
(32) 優先日	平成26年12月9日 (2014.12.9)
(33) 優先権主張国・地域又は機関	ドイツ(DE)

(73) 特許権者	516272973
	スマートポリマー、ゲゼルシャフト、ミット、ペシュレンクテル、ハフツング
	SMART POLYMER GMBH
	ドイツ連邦共和国ルードルシュタット、ブライトシャイトシュトラーセ、97
(74) 代理人	100091982
	弁理士 永井 浩之
(74) 代理人	100091487
	弁理士 中村 行孝
(74) 代理人	100082991
	弁理士 佐藤 泰和
(74) 代理人	100105153
	弁理士 朝倉 悟

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】対象の活性成分の放出を行う成形機能性セルロース物品の製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

活性成分の放出を制御することを特徴とする成形セルロース物品の製造方法であって、前記方法が：

a) セルロース完成紙料を形成するセルロース用の水性直接溶媒中にパルプを分散し、  
b) 前記方法の別工程において、場合により有機修飾され、又はカリウム、カルシウム、若しくはアルミニウムイオンを用いたイオン交換により事前活性化されたナノスケールの層状ケイ酸塩を、セルロース用の水性直接溶媒を用いて均質化して、剪断によって完全に又は部分的に剥離し、かつ、前記セルロース完成紙料に添加して、そしてそれらと混合し、

c) 前記方法の更なる別工程において、活性成分及び活性成分を包含する親油性マトリックス材料、又は活性物質包含油中水型エマルジョンの組成物を、有機又は無機増粘剤によって固定して、ゲル状のペーストに変換し、同様にこのペーストをセルロース完成紙料に添加し、かつ、攪拌下で 130 以下の温度でそれと共に混合し、

d) 前記セルロースが完全に溶解するまで、前記混合物から水を除去し、及び  
e) 得られた紡糸溶液を成形し、溶液紡糸プロセスによって成形物品に後処理し、場合により紡糸を終了し、そして乾燥する、  
段階を含み、

前記セルロース用の直接溶媒が、水性 N - メチルモルホリン N - オキシド溶液、水包含イオン性液体、さらに有機溶媒を包含しても良い水包含イオン性液体、又はジメチルアセ

10

20

トアミド( D M A c )と塩化リチウムとの溶液である、  
セルロース物品の製造方法。

【請求項 2】

前記有機修飾層状ケイ酸塩が、14個以上の炭素原子、好ましくは14～20個の炭素原子の長鎖の分岐していないアルキル、及び／又はアルケニル部分を少なくとも一つ有するアンモニウム陽イオンによって修飾された合成層状ケイ酸塩であり、前記アルキル又はアルケニル部分が、特別には一以上のヒドロキシ又はカルボキシ基で置換しても良いことを特徴とする、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記成形セルロース物品、好ましくは機能性セルロース纖維中の一以上の有機修飾層状ケイ酸塩の割合が、セルロースの全重量に基づいて、0.5～20wt%、好ましくは5～15wt%であることを特徴とする、請求項1又は2に記載の方法。

10

【請求項 4】

前記活性成分が、固体又は液体の親油性活性物質であり、月見草油、セイヨウオトギリ草油、ホホバ油、アボガド油、ビタミンA、レチノール、ビタミンD、若しくはビタミンEなどの脂溶性ビタミン及びプロビタミン、W/Oエマルジョン、又は無極性若しくは水性の植物抽出物などの活性化粧成分であることを特徴とする、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記活性成分用の前記親油性マトリックス材料が、8個超の炭素原子、好ましくは8～22個の炭素原子を有する炭化水素、(C8～C22)脂肪族アルコール、(C8～C22)脂肪酸、及び／又は前記脂肪酸部位において8～22個の炭素原子を有する脂肪酸エステルであることを特徴とする、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記無機増粘剤が、ヒュームドシリカ、金属酸化セラミック、及び／又は金属のナノ粒子であることを特徴とする、請求項1～5のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 7】

前記有機増粘剤が、脂肪族・芳香族ブロックコポリマーであることを特徴とする、請求項1～6のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

30

活性成分及び親油性材料の前記組成物を、セルロースのキログラム当たり、0.1～200gの濃度で使用することを特徴とする、請求項1～7のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

前記油中水型エマルジョンが、油性相中に分散された親水性相、好ましくはそれぞれ8個超の炭素原子を有する無極性炭化水素、脂肪族アルコール、脂肪酸、及び脂肪酸エステル、及び天然又は合成乳化剤と混合された活性化粧成分の水性調製物又は植物成分の水性抽出物を含み、水性構成成分の濃度が、液相のキログラム当たり、0.1～200gであることを特徴とする、請求項8に記載の方法。

【請求項 10】

前記層状ケイ酸塩の剥離の程度、前記層状ケイ酸塩中における前記化学構造及び前記陽イオンの濃度、前記有機修飾層状ケイ酸塩の事前膨張中、及び／又は前記活性成分のペースト及び前記活性成分用の親油性材料の生産中の温度、その中で使用される分散剤の粘度、その中の水の含有量、前記親油性マトリックス材料の性質、並びに、前記有機修飾層状ケイ酸塩の混合／剪断の強度及び持続時間によって、前記活性成分の放出を制御することを特徴とする、請求項1～9のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記無機ナノ粒子を、前記活性成分及び前記活性成分用の親油性材料の混合物の全重量に基づいて、0.1～10wt%の割合で使用することを特徴とする、請求項1～10のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

50

前記紡糸液の剪断流動化指数  $n$  が、0.0 ~ -1.2 の範囲内、好ましくは -0.1 ~ -1.0 の範囲内であることを特徴とする、請求項 1 ~ 11 にいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、活性成分含有物の意図的な放出を特徴とする成形セルロース物品の製造方法に関する。当該活性成分又は活性物質は、固体又は液体の親油性活性物質であるか、又はこれらはW/Oエマルジョンである。この方法の効果は、活性成分の放出が稼働中に制御可能であるが、後者が形成される際に、活性成分をしっかりと成形セルロース物品中に組み込むことである。

10

【背景技術】

【0002】

WO 2009 062 657号には、成形セルロース物品中に、例えば、相変化材料(PCM)及び/又は無極性活性物質などの無極性物質の混入方法が既に記載されている。先行技術は、リヨセルプロセスが重要であることを概説した。エマルジョンは、水性直接溶媒中のセルロースと無極性物質とから製造される。このエマルジョンは、ナノスケールの疎水性修飾されたヒュームドシリカの混入、及び/又は層状、及び/又は細長いナノスケール粒子の添加によって安定化される。このタイプの方法は、周囲のセルロース系マトリックス中に無極性物質の非常にしっかりと組み込みを確保し、いかなる制御された放出を非常に大きく防止する。同様の手法が、DE 10 2006 046 358 A1号に記載されている。含有される活性物質を放出する意図的な速度は教示されていない。

20

【0003】

同様に、プラスチックの溶融可能なマトリックス中におけるパラフィンの直接混入は、DE - C10 2010 007 497 A1に記載されている。この明細書で、40 ~ 75%のパラフィンと、5 ~ 20%の熱可塑性ポリマー、5 ~ 20%のスチレンプロックコポリマー、及び0 ~ 20%の一以上の添加物ポリマーからなる60 ~ 25%の重合体の支持構成成分との可塑化混合物を、ダイオリフィスを通って130 ~ 220で押出し、直ちにダイを10 ~ 80の温度まで急冷する。このような手段の主な欠点は、成形物品の低強度、500%超を超える膨大な伸長、及びその後の2 ~ 12倍の延伸の必要性である。加えて、この溶融物中における混入方法は、一般に非常に低い粘度を有する水溶液によって、作業方法が移動不可能である。

30

【0004】

Outlast Technologies Inc. から入手可能であり、かつ溶液紡糸プロセスを介してセルロースから製作可能な可逆的熱特性を有する多構成成分纖維は、US 7,244,497 B2号及びWO 2005/017247 A2号、並びにドイツ実用新案文書DE 20 2004 021 259 U1号に記載されている。このタイプの纖維は、含有構造、通常はPCMを包含するカプセル、又はシース/コア又は海島構造によって使用され、そのそれにおいて、PCM材料は非PCM材料によってしっかりと封入される。可逆的熱特性が目的であり、それらが合成物品中のPCM物質のしっかりと組み込みによって得られるので、この結果として、活性成分の意図的な放出には不適切である。

40

【0005】

最後に、US 5,153,066号には、保護ポリマーマトリックスの内側及び外側の層が、染料相に埋め込まれたポリマーマトリックス中にサーモトロピック染料の組み込みを記載している。また一方で、この明細書での発明の目的は、外部影響によるいかなる活性成分の放出及び/又は早期分解を、防止するための効果的な手法のみである。このような安定化組成物及び/又はW/Oエマルジョンは、これらの組成物及び/又はエマルジョンが最終生成物を既に表しているので、その後の押し出しを伴う溶液からの纖維生産にどの

50

ように使用できるかに関する教示もない。

【0006】

ケラチン物質 / エマルションの機械的安定化、及び / 又はW / Oエマルションの安定化のために修飾ケイ素を使用することが、DE 6 9 6 0 0 1 8 1 T 2号又はDE 1 0 2 0 0 4 0 1 4 7 0 4 A 1号でさらに公知である。それらの使用の主な理由は、混合物の異なる構成成分間の相互作用のある程度の増強にあり、それ故に、活性成分の放出制御に関係しない。また、これらのエマルションを溶液紡糸プロセスによって、纖維に組み込むために与えられた温度、及び剪断力下でのいかなる教示も全くない。

【0007】

T. Forne s et al. (T. Forne s, P. Yoon, D. Hutter, H. Keskkula and D. Paul: Polymer 2002, 43, 5915) の研究は、ポリマー混合物又はブレンド中の剥離の程度を制御するために挿入された有機修飾分子を有する層状ケイ酸塩の使用を開示している。この文献で、挿入された修飾の構造自体でさえ、ポリマー構造及び / 又はブレンド構造に一連の構造変化を引き起こすことが可能である (T. Forne s, D. Hutter and D. Paul: Macromolecules 2004, 37, 1793 参照)。ケイ素の個々の小板間の分離の程度は、このような手段において、非常に大きく変わる可能性がある。ごくわずかな分離の場合において、微小組成物が支配的であるが、ケイ素の小板のギャラリー内の分子又は分子鎖の含有物は、挿入又は他の剥離構造が得られ、個々のケイ素の小板の完全な放出は、ポリマー構成成分の相境界において、著しく変化した相互作用をもたらす。

【0008】

加えて、Hasegawa et al. (N. Hasegawa, H. Okamoto, M. Kato, A. Usuki and N. Sato: Polymer 2003, 44, 2933) は、加えて、非修飾又は最小限に修飾のナノフィロケイ酸塩、例えば、Na<sup>+</sup>モンモリロナイト (NaMMT) が、ある特定の状況下で、水又は水蒸気のみで剥離可能であり得ることを示し、これは、修飾層状ケイ酸塩の使用によって得られたもので、同様のポリマー構造をもたらすことを定義する。水及び / 又は水蒸気は、NaMMT が膨張する原因となり得、有機修飾層状ケイ酸塩の場合と同様に分子鎖が引き続き拡大したギャラリー空間内に侵入することを可能にする。N. Fedullo et al. (N. Fedullo, M. Sclavons, C. Balliy, J.-M. Lefebvre and J. Devaux: Macromol. Symp. 2006, 233, 235) は、PA6 の組み込まれた分子鎖が、場合によっては洗い流されにくいこと、及びヘキサフルオロイソプロパンノール (HFIP) を用いた多回抽出でさえ、含有物の完全な除去を達成しなかったことをさらに示している。この結果として、放出挙動に対する正確な制御は、この手法においても達成できない。リオセルプロセスによる成形セルロース物品の生産において、親油性物質又はW / Oエマルションの安定化のためにこれらの層状ケイ酸塩を使用することは記載されていない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

特定された先行技術から進んで、本発明は、活性成分が成形物品中に微細分散物を形成し、しばしば水性媒体中で起こる凝固の間に洗い流されないように、含有構造若しくは担体材料の使用をせずに、又はその生産中の成形セルロース物品中のW / Oエマルジョンとして、固体状態又は溶融状態で活性成分の親油性組成物を組み込む方法を開発する問題を扱った。溶液から成形物品を生産するプロセスは、しばしば相分離を生み出すことができる非常に高い剪断力の作用を引き起こし、並びに溶媒の凝固又は除去は、溶媒を洗い流し、及び活性成分の組成物も同様に洗い落とされる危険性がある水性媒体中で頻繁に起こるという事実から特別な難しさが生じる。本発明の成形セルロース物品が、布地に使用する

ことになった際に、活性成分は制御された方法で放出されるべきであり、この結果として、包含物質は、先行技術に記載された技術的及び経済的欠点を受けることなく、意図される用途に送られる。加えて、本発明で扱われる問題は、水分に対して親和性を有するが、親油性であり、かつ、洗浄耐性のある方法で格納され、長期にわたって成形物品の周囲に制御された方法で解放される溶解又は分散形態である活性成分であった。さらに、本発明で扱われる問題は、稼働中の相中に、高揮発性、又は熱的に／化学的に敏感な活性成分を有する機能性成形物品を再補充することであった。

【課題を解決するための手段】

【0010】

この問題は、

10

a ) 公知の水性直接溶媒、例えば、NMMO、イオン性液体、若しくは場合により、列挙した直接溶媒を用いた有機液体の混合物、又はDMAc/LiCl中にパルプを分散することと、

b ) 前記方法の別工程において、場合により有機修飾され、又はより高周期のアルカリ及び／又はアルカリ土類金属イオン（例えば、 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Al^{3+}$ イオン）、若しくは水を用いたイオン交換により事前活性化されたナノスケールの層状ケイ酸塩を、 $U1tratrurrax$  中で直接溶媒の水溶液を用いて均質化して、剪断速度（紡糸速さ）及び剪断時間の調整によって、定義された程度まで完全に又は部分的に剥離し、かつ、完成紙料に添加して、そしてセルロース完成紙料と混合することと、

c ) 前記方法の更なる別工程において、必要な場合は加熱することによって流動性の状態にされた活性物質包含親油性物質、又は活性物質包含W/Oエマルジョンを有機又は無機増粘剤によって安定化し、かつゲル状ペーストに変換し、同様にこのペーストをセルロース完成紙料に添加し、かつ、攪拌下で130以下の溶剤依存温度で混合することと、

20

d ) その後、更なる蒸留を行って、セルロースを完全に溶解することと、及び

e ) 得られた紡糸溶液を、公知の溶液紡糸プロセスの1つによって、例えば、ステーブル纖維、フィラメント、フィルム又はダイレクトウェブなどの成形物品に成形し、場合により公知のプロセスの1つによって後処理し、紡糸を終了し、そして乾燥することと、を含む多段階方法による本発明によって解決される。活性物質包含親油性物質は、活性成分と親油性マトリックス材料との混合物を意味するものとする。活性物質包含W/Oエマルジョンは、水又は親水性溶媒に溶解した親水性活性物質を、親油性マトリックスだけでなく親油性活性物質も「包まれる」ことを可能にする。また、W/Oエマルジョンが親油性マトリックス中にもう一度「包まれる」プロセスも存在する。

30

【0011】

溶液紡糸プロセスは、好ましくはリヨセル紡糸プロセスであり、すなわち、ほとんどの場合、溶液紡糸プロセスは「乾湿式紡糸プロセス」である。

【0012】

本発明に関してナノスケールは、少なくとも一方向に100nm以下の寸法を有する物質及び／又は層状ケイ酸塩を指す。

【図面の簡単な説明】

【0013】

40

【図1】

【発明を実施するための形態】

【0014】

工程b )は、事前膨張した層状ケイ酸塩を含む；それは、例えば、長鎖脂肪アミンのアンモニウム塩、周期表の元素のより高周期（第3周期以上）のアルカリ金属、アルカリ土類金属若しくはホウ素族の陽イオン、又は水による挿入が、層状ケイ酸塩の個々のラメラ（層）の間の隙間で拡張し、これは紡糸溶液中の後の剥離の程度に決定的な影響を有する。同時に、この分散液の粘度は増加する。挿入の程度は、挿入された化合物のサイズ、挿入された水の量、並びに剪断周期及び剪断速度（図1参照）の規定された調整によっても影響される。段階c )における混合は、好ましくは15分以下を要し、より好ましくは約

50

10分間実施する。

【0015】

工程c)における有機又は無機増粘剤は、ヒュームドシリカ、金属酸化物セラミック、又は溶媒相溶性金属ナノ粒子、及び/又は脂肪族-芳香族ロックコポリマーを基礎とする材料のナノ粒子を含む。ヒュームドシリカ又は金属酸化物セラミックを基礎とする材料のこれらの非相ナノ粒子は、有機修飾状態であっても良い。

【0016】

層状ケイ酸塩の剥離を制御して、活性成分の放出速度を管理することに加えて、層状ケイ酸塩は系中の相溶化剤として重要な役割を果たす。

【0017】

これに関連して本発明者らが見出したことは、驚くべきことに、特に別工程b)及びc)が、必要とされる活性成分の混合物又はカプセル化の任意の更なる安定化が無くとも、紡糸ドープに活性成分の親油性組成物、及び/又は活性物質包含W/Oエマルジョンの安定した組み込みを達成することである。それらは最終的に、ドメインの形態で成形物品中に微細分散を形成し、これは、機能的かつ構造的に隣接する区分の(準)独立である領域を意味すると理解される。

【0018】

本方法の別工程b)に用いられる層状ケイ酸塩の事前膨張が、層状ケイ酸塩の剥離の程度、並びに、それ故に、セルロース溶液、活性成分組成物、及び層状ケイ酸塩の混合物の剪断でさえも、時間及び強度において、組み込まれた活性成分及び/又はW/Oエマルジョンの放出を可能にすることはより良好な制御、同様に驚くべきことであり、かつ当業者に完全に予測し得なかった。

【0019】

工程b)の方法における層状ケイ酸塩は、好ましくは、層状ケイ酸塩の小板のギャラリーにおいて、セルロースへの付着を促進し、同時に、セルロースマトリックス中で親油性物質(活性成分組成物)の微細状態を安定化させる有機分子、及び/又はW/Oエマルジョンを包含する有機修飾層状ケイ酸塩である。しかし、例えば、モンモリロナイトナトリウムなどの非修飾層状ケイ酸塩は、より親水性の活性物質、又はより好ましくはW/Oエマルジョンが、セルロース纖維マトリックス中に組み込まれ、かつその後にそれから放出される際はいつでも使用することができる。層状ケイ酸塩の挿入/剥離の程度は、セルロースマトリックス中の親油性物質及び/又は活性成分組成物の付着の堅さに対して決定的な影響を及ぼすことが見出された。これは、層状ケイ酸塩の構成によって以下のように説明することができる。

【0020】

公知のように、層状ケイ酸塩は、陰イオンの結合層との相互接続状態である交互に配された四面体及び八面体の陽イオンの層との3層構造(層厚さ約1nm)を次々に有する平行に積み重なったケイ酸塩の小板(個々の薄板)から構成される。インターラメラ中間層(ギャラリー)は、電荷平衡(陽イオン層における同形陽イオン交換)に必要な可動性陽イオンを収容し、さらに「有機陽イオン」、好ましくは14個以上の炭素原子、より好ましくは14~20個の炭素原子、特別には14, 16又は18個の炭素原子を有する飽和又は不飽和の少なくとも1つのより長く、分岐していない炭化水素部分を有するアンモニウム又はホスホニウムである。「不飽和炭化水素部分」という用語は、特別には、1、2又は3個の二重結合を有する枝分れのないアルキル部分を指す。特に、アルキル及び/又はアルケニル基を有する挙げられた有機陽イオンによる挿入の結果、インターラメラ相互作用、すなわち、個々のラメラの密着性が変化する。アルキル基又はアルケニル基は、特にヒドロキシ基又はカルボキシ基で置換されていてもよい。これは個々のラメラ(剥離)への多かれ少なかれ素早い分裂に次々に反映される。例えば、ギャラリー中の陽イオン、例えばナトリウムイオンが、例えばカリウムイオンなどの元素の周期表のより高周期の同等のカチオンと交換、又はケイ酸塩を、例えば水などの極性溶媒中で事前膨張する際に、同じことが、非有機修飾ケイ酸塩で実現される。

10

20

30

40

50

## 【0021】

十分な剥離（層間剥離）、すなわち、ケイ酸塩の小板（個々のラメラ）への層状ケイ酸塩の完全な分裂が、個々のラメラ及びセルロースマトリックスに親油性物質及び／又は活性成分組成物のしっかりした付着を引き起こすが、剥離／挿入の程度が低いと、成形セルロース物品の生産後、活性成分をまだ包含している間に、これらの確立された剥離の程度に従って再度比較的素早い上昇を与える成形物品をもたらす。

## 【0022】

それ故に、剥離の程度は、

- 原理的には、層状ケイ酸塩中の有機陽イオンの化学構造及び濃度と、
- 挿入されたイオンのサイズ又は非有機修飾層状ケイ酸塩の膨張の程度と、
- 工程b)及びc)において、温度、周囲の媒体の粘度（使用される分散剤、湿度、及び安定化された活性成分混合物中に使用される炭化水素）、並びに層状ケイ酸塩の混合／剪断の強度及び持続時間と、及び
- 工程b)～d)において、周囲の媒体のレオロジー特性（それ故に、溶解工程におけるセルロース溶解の完全性も）、温度、並びに、同様に剪断の強度及び周期と、によって影響を及ぼされ得る。

## 【0023】

過度の揮発性及び／又は熱及び／又は化学的感受性によって、選択された活性物質（例えば、香り）において、布地供給鎖に単独で纖維形成及び纖維処理工程における成形機能性セルロース物品中に直接組み込み可能ではない場合には、加えて、効果に関連性のある量の活性成分を有する成形機能性物品の装填／再装填を行うことも可能であった。

## 【0024】

活性成分を放出する本発明の纖維は、セルロース含有量が非常に高い（>80%）、高アルファパルプ（コットンリンター）、及び 含有量が90%以上である一年生植物のパルプを有する硬材及び軟材パルプなどの任意の典型的な溶解パルプを使用し得ることができる。

## 【0025】

本発明の目的に有用な固体又は液体の活性成分組成物は、好ましくは限定するわけではないが、セルロースのキログラムあたり0.1～200gの濃度の化粧活性成分組成物、例えば、月見草油、セイヨウオトギリ草油、ホホバ油、アボカド油、ビタミンA、レチノール、ビタミンD若しくはビタミンEなどの脂溶性ビタミン及びプロビタミン、活性物質包含W/Oエマルジョン、又は無極性植物抽出物であっても良い。

## 【0026】

公知の直接溶媒は、例えば、NMMO、イオン性液体、又は場合により、列挙した直接溶媒を用いた有機液体の混合物、又はDMAc/LiClを含有する。

## 【0027】

使用される層状ケイ酸塩は、例えば、タルク、モンモリロナイト、ベントナイト、又はカオリナイトなどの天然及び有機修飾粘土鉱物、及び／又は、例えば、Nanofill（登録商標）、Laponite（登録商標）、又はHectorite（登録商標）などの合成及び有機修飾ケイ酸塩である。機能性セルロース纖維の層状ケイ酸塩含有量は、使用されるセルロースの量に基づいて、0.5～20%、好ましくは5～15%の範囲である。

## 【0028】

活性物質包含親油性物質の高粘性の混合物、場合により、工程1c)方法における炭化水素及び／又はW/Oエマルジョンを組み合わせて、活性物質又は活性物質／炭化水素若しくはW/Oエマルジョンの混合物の全量に対して0.1～10%の濃度でヒュームドシリカ、金属酸化物セラミックスナノ粒子、又は溶媒相溶性金属、及び／又は脂肪族・芳香族ブロックコポリマーを基礎とする材料のナノ粒子を使用して安定化する。

## 【0029】

W/Oエマルジョンは、それぞれ8個超の炭素原子を有する無極性炭化水素、脂肪アル

10

20

30

40

50

コール、脂肪酸、及び脂肪酸エステル（脂肪酸エステルの場合、脂肪酸部分に8個以上の炭素原子を有する）、及び天然若しくは合成乳化剤と混合された尿素などの活性化粧成分の水性調製物、又は植物成分の水性抽出物であり、水性構成成分の濃度は、無極性炭化水素のキログラム当たり0.1～200gである。

【0030】

この方法における修飾層状ケイ酸塩、炭化水素、及び固体又は液体の親油性活性物質、及び／又はW/Oエマルションの混合物の含有物を有する成形セルロース物品は、他の天然又は合成纖維、例えばポリエステル、ポリアミド、ポリプロピレン、ビスコース、コットン、又はウール、追加の機能的利点を有する布地の編物及び織物、機能性不織布及び機能性不織布の複合材、紙及び紙の複合材、及び機能性のホイル及び薄膜として有用である。

10

【0031】

層状ケイ酸塩のナノ複合材の剥離の程度を特徴付ける最も重要な手段は、X線散乱（WAXS）及び透過型電子顕微鏡（TEM）である。しかしながら、両手段は、ナノ複合材試料の剥離の比較評価の限られた有意性しか有さない。ナノ複合材分散液に関するレオロジー調査は：

i) それらが、巨視的な量の試料を調べるが、試料は数グラムしか必要としないことと、及び

ii) それらが、物理化学的標準手段であり、かつ、実験的にWAXS又はTEMよりも負担が少ないことと、

の少なくとも2つの重要な利点を提供する。

20

【0032】

この手段は、ナノフィロケイ酸塩の層間剥離の半定量的尺度である剪断流動化指数nの決定に依存する[R. Wagener et al.: "Rheologische Charakterisierung von Nanocompositen", 8. Rudolstaedter Kunststofftag, 21 May 2003]。測定は、Haake Mars 2 プレート対プレートレオメーターで、1%未満の小さな偏位で行った。予備調査は、測定装置におけるこの剪断振幅が、小板の何らかの対象とされていない配向をもたらさないことを検証するために実施した。特定の試料の粘度は、0.1～100Hzの剪断速度範囲で測定した。この結果として、得られた流れ曲線は指数法則方程式を備えていた：

30

【0033】

【数1】

$$\eta^* = A \cdot \omega^{(n)}$$

（式中：

$\eta^*$  = 実験的に決定された溶液粘度（あるいは、熱可塑性ポリマーの場合は溶融粘度）

40

A = 前指数関数因子

= レオメーターの振動周波数（剪断速度に相当）

n = 剪断流動化指数

である。）

【0034】

に対する $\eta^*$ のlog-logプロットを使用し、最小剪断速度において、グラフの直線部に対して直線を置くことで、剪断流動化指数nを決定した。nの値は、直線の傾きとして得られる。図1は、層状ケイ酸塩のナノ複合材で修飾され、剪断の強度及び／又は持続時間の範囲に付されたセルロース溶液に関する前記レオロジー検査の結果を示す。

【0035】

50

「0」に等しいか及び/又は最小に等しい値は、剥離の程度の最小変化を意味する。相対的に大きい下降勾配を有する直線は、層状ケイ酸塩のナノ複合材における増加する剥離の尺度であり、ますます強い剪断流動化の程度を意味する。しかしながら、剪断流動化は、必ずしもナノ複合材における異なる剥離の結果である必要はないが、温度効果によっても引き起こされ得る。

#### 【0036】

この理由として、実施例1と同様の複合剤の試料を、 $85 < T < 115$  の間隔において異なる温度で一連の測定に付した。小さな振動周波数  $< 2 \text{ Hz}$  の領域では、流れ曲線上の温度の影響は事実上存在しないことが明らかになった。固体のより典型的なナノ複合材のこの挙動は、調査で、例えば強いエッジ-フェイス相互作用を有するケイ酸塩の小板の比較的規則的で空間的な構造によるポリカーボネート層状ケイ酸塩のナノ複合材 [P. Poetschke et al., "Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites"; Polymer 43: 2002, 3247-3255] で、明らかになることとして明白に決定される。

#### 【0037】

記載された方法論を、活性成分の放出が制御可能な成形セルロース物品を製造し、半定量的に比較するためにうまく使用。それによって、高揮発性及び/又は水溶性の活性物質でさえも、最終的に成形セルロース物品に組み込まれ、制御された方法でそこから放出されることが初めて可能となった。

#### 【実施例】

#### 【0038】

以下の実施例は本発明を説明するものである。それらは、それだけに限られることを主張するわけではなく、本発明による方法の可能な実施形態を示している。パーセンテージは、特に明記しない限り重量基準である。

#### 【0039】

##### 【実施例1】

2.265 kg のコットンリンターパルプ (DP: 618) 及び 114 g のプロピルガラートを、21.000 kg の 60% 水性 NMMO 溶液と混合し、混合物を攪拌タンクに送る。完成紙料を  $50 \text{ min}^{-1}$  における攪拌によって、混ぜながら、40 mbar の真空中、50 の温度において約 5 リットルの水を除去する。同時に、2.242 kg の 80% 水性 NMMO 溶液及び 364.5 g の層状ケイ酸塩 (モンモリロナイト中に天然に存在するメチル-タロービス (2-ヒドロキシエチル) アンモニウム陽イオンで交換されることによって修飾されたモンモリロナイト = Southern Clay の Cloisite (登録商標) 30B Nanoclay) を、25000 min $^{-1}$  において 30 分間、Ultra Turrax による剪断で分散して、そして完成紙料に添加する。完成紙料バッチを、高粘度の塊が形成されるまで、20 mbar の真空中、 $50 \text{ min}^{-1}$ 、100 でさらに攪拌する。次いで、高粘度の塊に、厳しい Ultra Turrax 剪断下で別に製作された 135 g の月見草油、545 g の n-オクタデカン、及び 91.1 g のヒュームドシリカ (Aerosil (登録商標) R106) の分散液を添加し、全ての成分について均質な分配が達成されるまで、混合物全体を 100 、かつ 20 mbar 下でさらに攪拌する。剪断流動化指数は、-0.86 (図1の曲線d)) として決定された。最終的な紡糸ドープを移動した後、乾湿式紡糸プロセス (120  $\mu\text{m}$  ダイオリフィス、20 mm エアギャップ) を使用して、2.2 dtex 及び 60 mm 切断長の纖度を有するステープル纖維を製作する。

#### 【0040】

この結果として、製作された 1500 g のステープル纖維を、3500 g のコットン纖維とブレンドし、このブレンドをラボラトリーカードに通し、交互に重ね合わせ、坪量 150 g / m $^2$  を有するウェブに縫う。

#### 【0041】

10

20

30

40

50

25 及び 60 % 湿度において、機械的負荷に起因する表皮の技術的モデルへの布地纖維からの活性成分の移動を測定するために、摩擦摩耗試験機を使用して、D I N E N I S O 1 0 5 - X 1 2 2 0 0 2 - 1 2 に沿った実際の摩耗シミュレーション試験を実施した。次いで、トルエンで表皮を徹底的に抽出した後、H P L C - M S を使用して、移動した活性成分の量を検出した。5回の繰り返しの平均値は、月見草油について 0.073 mg / 100 g であった。

【 0 0 4 2 】

この結果として、長い剪断時間及び高い剪断速度によって確立された後、紡糸溶液に見出される高い負の剪断流動化指数は、混入した月見草油の非常に遅い放出と相関する。

【 0 0 4 3 】

10

【 実施例 2 】

実施例 1 に記載したように製造した完成紙料に、135 g の月見草油、545 g の n - ドデカン、及び 91.1 g のヒュームドシリカ (A e r o s i l R 1 0 6) の分散液を、それ以外は変更しない手段で添加した。混合物の剪断流動化指数は = - 0.56 (図 1 の曲線 b ) ) であり、その後さらに、混合物を実施例 1 と同様にしてさらに処理し、かつ成形する。得られたステープル纖維を使用して、実施例 1 のように、同じ組成物及び同じ坪量のウェブを製造した。

【 0 0 4 4 】

月見草油について 0.754 mg / 100 g の平均値は、活性成分の移動を測定することで決定した。

20

【 0 0 4 5 】

活性成分マトリックス組成物を変更することにより、より低い負の剪断流動化指数が決定され、かつより速い活性成分の放出速度が実現される。

【 0 0 4 6 】

【 実施例 3 】

実施例 1 に記載したように製造した完成紙料に、同時に製作された 2.242 kg の 80 % 水性 N M M O 溶液、及び 364.5 g の層状ケイ酸塩 (C l o i s i t e (登録商標) 3 0 B ) の分散液を加え、その後大体 10 分間 U l t r a T u r r a x 分散し、さらに実施例 1 と同様に加工した。溶液の剪断流動化指数は、- 0.67 (図 1 の曲線 c ) ) であった。

30

【 0 0 4 7 】

月見草油について 0.522 mg / 100 g の平均値は、活性成分の移動を測定することで決定した。

【 0 0 4 8 】

実施例 1 と比較して明らかに短縮された剪断時間は、決定された剪断流動化指数の絶対値の減少を引き起こし、かつ、実施例 1 と比較して活性成分の放出量を有意な増加の原因となる。

【 0 0 4 9 】

【 実施例 4 】

実施例 1 に記載したように調製した完成紙料に、135 g の - トコフェロール、545 g のパーム核油、及び 91.1 g のヒュームドシリカの分散液を、それ以外は変更しない手段で添加した。混合物の剪断流動化指数は - 0.13 であり、その後、混合物を実施例 1 と同様にしてさらに処理し、かつ成形する。得られたステープル纖維を使用して、実施例 1 のように、同じ組成物及び同じ坪量のウェブを製造した。

40

【 0 0 5 0 】

- トコフェロールについて 1.290 mg / 100 g の平均値は、活性成分の移動を測定することで決定した。

【 0 0 5 1 】

既に記載した実施例と比較して、他の比較可能なパラメーターによる活性成分マトリックスの組成物中の変化は、放出速度の顕著な増加の再度の原因となる。

50

## 【0052】

## [実施例5]

実施例1に記載したように調製した完成紙料に、135gのW/Oエマルジョン（尿素、カカオバター、ウールワックスアルコール）、545gのn-オクタデカン、及び91.1gのヒュームドシリカ（HDK（登録商標）N-20）の分散液を、それ以外は変更しない手段で添加した。剪断流動化指数を-0.04（図1の曲線a）と決定した。その後、混合物を実施例1と同様にしてさらに処理し、かつ成形する。得られたステープル纖維を使用して、30%の機能性纖維及び70%のコットンの糸を製作し、細かい円形の編み物にさらに加工した。

## 【0053】

10

尿素について2.680mg/100gの平均値は、活性成分の移動を測定することで決定した。

## 【0054】

W/Oエマルジョンは、他の比較可能な処理パラメーターとして、最も低い剪断流動化指数及び比較的高い放出速度を有する活性成分マトリックス組成物の剪断流動化指数に非常に敏感な効果を示す。

## 【図1】

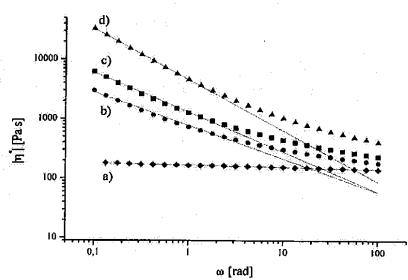


Abbildung 1

---

 フロントページの続き

(74)代理人 100120617  
 弁理士 浅野 真理

(74)代理人 100126099  
 弁理士 反町 洋

(74)代理人 100152423  
 弁理士 小島 一真

(72)発明者 ラルフ - ウベ、バウアー  
 ドイツ連邦共和国ルドルシュタット、アム、タンネンベルク、32

(72)発明者 フランク、マイスター  
 ドイツ連邦共和国ルドルシュタット、アウグスト - ベーベル - シュトラーセ、2ア-

(72)発明者 ミヒヤエル、モーツ  
 ドイツ連邦共和国ザールフェルダー、ヘーエ、フォルクマンスドルフ、82

(72)発明者 マルクス、クリーゲ  
 ドイツ連邦共和国バイマール、ブルックナーシュトラーセ、10

(72)発明者 ザビーネ、リーデ  
 ドイツ連邦共和国ウールシュテット - キルヒハーゼル、ツビシェン、デム、ドルフェ、1

審査官 斎藤 克也

(56)参考文献 特表2011-503382 (JP, A)  
 特開平07-188460 (JP, A)  
 特開2000-136428 (JP, A)  
 特開2000-281503 (JP, A)  
 特表2009-506137 (JP, A)  
 特開2013-234405 (JP, A)  
 米国特許第05792399 (US, A)  
 米国特許出願公開第2014/0350153 (US, A1)  
 特表2008-522949 (JP, A)  
 特開平06-321731 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 08 B	1 / 0 0	-	3 7 / 1 8
C 08 J	3 / 0 0	-	3 / 2 8
C 08 J	9 9 / 0 0		
C 08 K	3 / 0 0	-	1 3 / 0 8
C 08 L	1 / 0 0	-	1 0 1 / 1 4
D 01 F	2 / 0 0	-	2 / 3 0