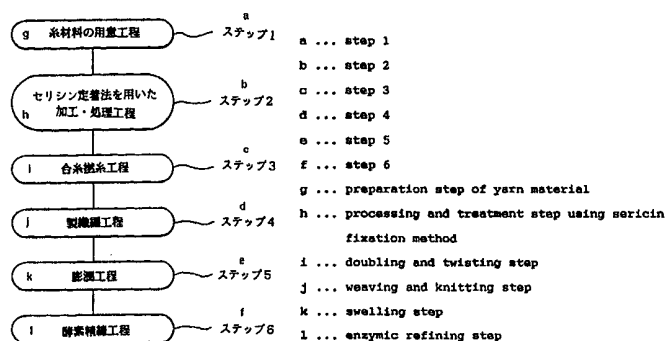




(51) 国際特許分類6 D06M 16/00, 11/00, 13/364, D02G 3/02, D03D 15/00, D06M 101/06, 101/12	A1	(11) 国際公開番号 WO99/07934 (43) 国際公開日 1999年2月18日(18.02.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/02741 (22) 国際出願日 1997年8月7日(07.08.97) (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 株式会社 金久(KANEHISA INC.)(JP/JP) 〒627-0111 京都府竹野郡弥栄町字溝谷1127番地 Kyoto, (JP) 住友商事株式会社(SUMITOMO CORPORATION)(JP/JP) 〒540-8666 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてののみ) 金久慶一郎(KANEHISA, Keiichiro)(JP/JP) 〒627-01 京都府竹野郡弥栄町字溝谷1127番地 Kyoto, (JP) (74) 代理人 弁理士 西森浩司(NISHIMORI, Koji) 〒105 東京都港区虎ノ門1丁目12番14号 第3神原ビル8階 西森国際特許事務所 Tokyo, (JP)		(81) 指定国 AL, AM, AT, AU, AZ, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, ARIPO特許 (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG). 添付公開書類 国際調査報告書

(54)Title: METHOD OF PRODUCTION OF WOVEN/KNITTED FABRICS USING SERICIN FIXATION YARN AND WOVEN/KNITTED FABRIC PRODUCED BY THE METHOD

(54)発明の名称 生糸のセリシン定着糸を用いた織編物の製造方法及びそれによって製造された織編物



(57) Abstract

Reforming of woven/knitted fabrics is effected by applying a skeletal triazine cross-linking reaction by using a sericin fixation method of raw silk so as to improve shrinkage resistance, crease resistance and shape stability, and then sericin is removed by specific refining to obtain woven/knitted fabrics. A production method of woven/knitted fabrics comprises a step of processing and treating raw silk and/or cellulose fiber by using a sericin fixation method of raw silk, a step of doubling and twisting the raw silk and/or cellulose fiber so processed and treated by the sericin fixation method, a weaving and knitting step using the yarns so doubled and twisted, a swelling step of immersing the fabric into a tank to swell the woven/knitted fabric constituting a piece of cloth and a step of effecting enzymic refining for the woven/knitted fabric swelled inside the tank, and this method imparts shrinkage resistance, crease resistance and shape stability to the knitted/woven fabric.

(57)要約

生系のセリシン定着法を用いて、骨格トリアジン架橋反応を施して織編物の改質を行い、防縮性、防シワ性及び形態安定性を改善・向上させた後、特殊な精練を用いてセリシンを除去した織編物の製造方法及びそれによって製造された織編物を提供する。

本発明の織編物の製造方法は、生系のセリシン定着法を用いて、生系及び／又はセルロース系繊維を加工・処理する行程と、セリシン定着法により加工・処理された生系及び／又はセルロース系繊維を合糸撚糸する行程と、合糸撚糸された糸を用いて製織編みする工程と、槽内に浸して布を構成する織編物を膨潤する膨潤行程と、そして、槽内で膨潤した織編物に対し酵素精練を行う行程とを備え、それにより、織編物の防縮性、防シワ性及び形態安定性を持たせたことを特徴とする。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AL	アルバニア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AM	アルメニア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AT	オーストリア	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
AU	オーストラリア	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
AZ	アゼルバイジャン	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BB	バルバドス	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BE	ベルギー	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BG	ブルガリア	GW	ギニア・ビサウ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TR	トルコ
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
BR	ブラジル	HR	クロアチア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
BY	ベラルーシ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CA	カナダ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	US	米国
CF	中央アフリカ	IE	アイルランド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CG	コンゴ	IL	イスラエル	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CH	スイス	IN	インド	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CI	コートジボアール	IS	アイスランド	NO	ノルウェー	ZW	ジンバブエ
CM	カメルーン	IT	イタリア	NZ	ニュージーランド		
CN	中国	JP	日本	PL	ポーランド		
CU	キューバ	KE	ケニア	PT	ポルトガル		
CY	キプロス	KG	キルギスタン	RO	ルーマニア		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RU	ロシア		
DE	ドイツ	KR	韓国	SD	スーダン		
DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	SE	スウェーデン		
EE	エストニア	LC	セントルシア	SG	シンガポール		
ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン				

明細書

生糸のセリシン定着糸を用いた織編物の製造方法及びそれによって製造された織編物

背景技術

天然素材である絹を用いた織物は伝統的に継承され、独特の風合いと美しい光沢・やわらかさ、更に特性面での通気性・吸湿性を兼ねそなえたものである。

絹糸は一对のフィブロインと、それを取り巻くセリシンから構成されている。絹（シルク）は、ニカワ質状のタンパク質であるセリシンを除去したものであり、これを製織編して絹製品が出来上がる。ところが絹製品の構成要素であるフィブロインは、複数のフィブリルをエステル結合したものと推察されているが、フィブリルの分子間の結合が弱いため様々な問題点を有している。天然素材としての絹は未だ科学的に完全に解明されたと言う事はできず未知の分野が多い。

更に、天然素材を原料として製造されているセルロース系の繊維（セルロース系繊維系も含む）も同様である。

本発明は、生糸のセリシン定着法を用いて生糸、セルロース系の繊維及びそれらの複合交差糸を処理・加工しそれらの中に骨格トリアジンを構成して防縮性、防シワ性及び形態安定性を向上したものである。以下、これらを用いて製織編した織編物を実証する。

生糸のセリシン定着には様々な加工・処理方法があり、数多くの溶剤等が開発されてきた。しかし、セリシンというニカワ質状のタンパク質は硬い手触りでゴワゴワし光沢が鈍く、染色するとセリシンが溶解してしまい衣料繊維として使用することは困難であった。

従って、「生絹（きぎぬ）」と呼ばれる特殊な織物、例えば、シルクオーガンジー、シホン、篩絹、富士絹等の織物に限定されており、セリシンを溶解したフィブロインの絹を製織編した織編物とは一風異なった外観、手触り、性能を持っている。

セリシン定着法には、

1. アルデヒド類

ホルマリン グルタルアルデヒド ジアルデヒドスターチ
アクリルアルデヒド

2. 重金属塩類

クロムミョウバン 重クロム酸塩+還元剤 アルミミョウバン
アクリルアルデヒド

3. タンニン

4. 合成樹脂

メラミン DMEU エポキシド

5. 塩化シアヌール及びジクロルトリアジン型反応染料

を用いるものがある。

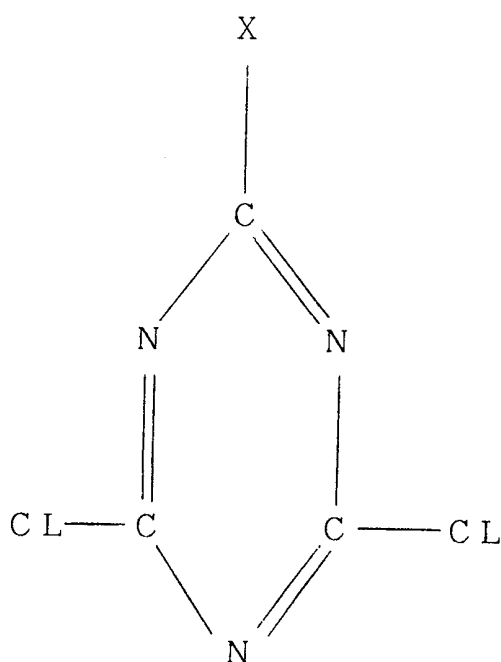
これらセリシン定着法の内、ホルマリン、グルタルアルデヒド、クロム塩及び塩化シアヌール及びジクロルトリアジン型反応染料を用いる方法が最も実用性が高いことが従来から実証されている。

しかし、ホルマリン類は、人体への影響が強く危険度が高く好ましい方法とは言えない。更に、クロム塩法は、産業廃棄等の諸条件により、エポキシド樹脂は加工が未安定で皮膚障害等の人体への影響が懸念されていることにより、それぞれ、最良の方法とは言えない。

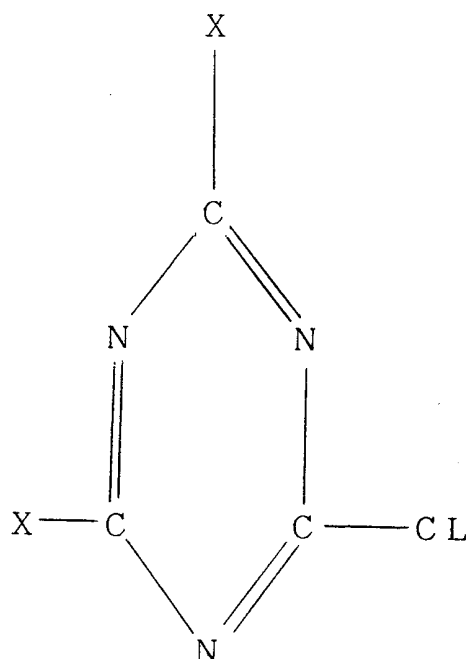
本発明は、このような問題点を持っていない塩化シアヌール系の骨格トリアジン構成によるセリシン定着法を採用した点に特徴を有している。

骨格トリアジンを構成させる方法では、セリシン定着とフィブロインタンパクとが効率よく反応する事が証明されている。セリシン定着加工法における骨格トリアジンは、下記の様なものではないかと推察されている（特公昭40-8050号）。

（以下余白）



ジクロロトリアジン系
反応染料



モノクロロトリアジン系
反応染料

更に、特公昭40-8050号に記載の発明を改良したものに、特許第2559302号（特開平4-300359号）がある。

簡単に述べると、特公昭40-8050号に記載の発明は、生糸にセリシン定着を施し通常精練（熱湯水）、石けん精練、アルカリ精練ではセリシンが溶解しないようにするセリシンの定着固定法で、特許第2559302号の特許発明はセリシンを除去したフィブロイン（シルク）の加工方法を提供している。

さて、特公昭和40-8050号には、シアヌール酸塩及びその誘導体あるいはシアヌール酸誘導体の反応性染料によるセリシン定着法が記載されている。前述のように、絹織物、絹繊維の表面にはセリシンが被覆されている。セリシン定着加工を施していない絹織物は、石けん、アルカリ精練により、セリシンが溶解する。しかし、特殊な織物、オーガンジー、装飾織物等は硬いまま使用することが望ましい。従って、石けん・アルカリ精練では溶解し難い様に、セリシンを固定させる必要がある。セリシンを固定した織物特性ということで、農林省蚕糸昆虫農林技術研究所は、その特許製法により独自の風合いを持つ素材開発を行って

おり、又、その素材の特性についても報告している（「第47回日蚕関東」、1996年、P82～83）。この報告書によれば、モノクロロトリアジン系反応染料とジクロロトリアジン系反応染料を使用して織物を製造し、各種の特性を測定している。その防シワ率については、セリシン定着が、すなわち、セリシンの残留度合いが多い程シワの回復率も低い結果になっている。

特許第2559302号に係る発明「絹製品の改質加工用組成物及びその改質加工方法」の審査過程で、前述の特公昭40-8050号が参考文献として引用されている。この発明では、対象となるものは後染めの絹製品と明記されている。すなわちフィブロインのみの絹製品である。特公昭40-8050号に係る発明品が持っている問題点を回避して、後染め絹製品に限定した理由は次のように推察される。骨格トリアジンを構成させるため、塩化シアヌールを、糸の重量に対して1%重量を施し、媒体に4塩化エチレンを使用してセリシン定着を実施する。

しかし、塩化シアヌールは水に不溶解のため水の使用はできない。その溶媒、誘導体は、4塩化エチレン、1・1・2・2テトラクロルエタン等を使用するが、これらの誘導体は、クロロホルム系の刺激臭があり取扱が困難である。更に、絹に対してセリシン定着を加工処理すると、通常の石けん、アルカリ精練においてセリシンを溶解できないことが分っている。また、セリシンが充分溶解せず残留していると、防シワ性においてシワの回復力が低い点も、前述のように、実証されている。従って、特許第2559302号に係る発明は、セリシンを通常の石けん、アルカリ精練において溶解し、フィブロインのみとなったシルクの製造工程中に発生するスレを、フィブロインとの架橋反応によって改質するものである。

発明の開示

本発明は、前述の従来技術の問題点を解決、改善したもので、生糸のセリシン定着法を用いて、骨格トリアジン架橋反応を施して織物の改質を行い、防縮性、防シワ性及び形態安定性を改善・向上させた後、特殊な精練を用いてセリシンを除去した織物の製造方法及びそれによって製造された織物を提供することを目的とする。

すなわち、セリシン定着法により改質された織編物は通常精練によってはセリシンを100%溶解するのは不可能である。従って、本発明者が開発し、既に、特許出願（特願平8-61825号／対応国際特許出願PCT/JP96/01019）した発明方法である膨潤工程、酵素精練工程を含む特殊精練法においてセリシンを溶解する手段を採る。

本発明の第一の態様に係る発明は、生糸のセリシン定着法を用いて、生糸及び／又はセルロース系繊維を加工・処理する行程と、セリシン定着法により加工・処理された生糸及び／又はセルロース系繊維を合糸撚糸する行程と、合糸撚糸された糸を用いて製織編みする工程と、槽内に浸して布を構成する織編物を膨潤する膨潤行程と、そして、槽内で膨潤した織編物に対し酵素精練を行う行程とを備え、それにより、織編物の防縮性、防シワ性及び形態安定性を持たせた織編物の製造方法を提供する。

製織編する前の時点で、生糸及び／又はセルロース系繊維に対して生糸のセリシン定着法を実行する。これにより、合糸撚糸行程において、糸を強撚することができ製織編された織編物に、優れた防縮性、防シワ性及び形態安定性を持たせる。さらに、本発明者が開発した膨潤工程、酵素精練工程を含む特殊精練法により、織編物の一部のセリシン以外のセリシンを除去し、フィブロインを露出させてシルク本来の特徴を引き出させる。一方、織編物の一部のセリシンは、フィブロインの周囲に残留して、織編物の優れた防縮性、防シワ性及び形態安定性を維持させる。

請求項2に記載の発明は、製織編工程前に、さらに、生糸又はセルロース系繊維を染色する工程を備えて構成されてなることを特徴とする。

請求項3に記載の発明は、セリシン定着法を用いた加工処理行程は、シアヌール酸塩及びその誘導体、あるいは、シアヌール酸誘導体の反応性染料により行われることを特徴とする。

請求項4に記載の発明は、酵素精練行程後に、さらに、織編物に付着した酵素を洗い流す仕上げ精練工程を備え、この仕上げ精練工程の中で柔軟処理、撥水処理を併せて行うようにしてなることを特徴とする。

請求項5に記載の発明は、酵素精練行程後に、さらに、精練された織編物を染

色する工程を備えて構成されてなることを特徴とする。

本発明の第二の態様に係る発明は、前述のいずれか1項に記載の織編物の製造方法によって製造された織編物を提供する。

本発明の第三の態様に係る発明は、前述の本発明の第一の態様に係る発明が製織編前に、糸にセリシン定着法を用いて加工・処理するのに対し、製織編して織編物とした後にセリシン定着法を用いて加工・処理する点を特徴とする。

本発明の第四の態様に係る発明は、本発明の第三の態様に係る織編物の製造方法によって製造された織編物を提供する。

本発明の第五の態様に係る発明は、前述の本発明の第一の態様に係る発明が生糸及び／又はセルロース系繊維を用いるのに対し、生糸とセルロース系繊維との複合交撚糸を少なくとも経糸又は緯糸に用いる点を特徴とする。

本発明の第六の態様に係る発明は、本発明の第五の態様に係る織編物の製造方法によって製造された織編物を提供する。

図面の簡単な説明

第1図は、本発明に係る織編物の製造方法の一実施形態を示すフローチャートである。

第2図は、本発明の他の態様に係る織編物の製造方法の一実施形態を示すフローチャートである。

第3図は、防シワ試験の絶対値を表したものである。

第4図は、防シワ試験の時間経過における変化を表したものである。

第5図は、防シワ試験の絶対値を表したものである。

第6図は、防シワ試験の時間経過における変化を表したものである。

第7図は、防シワ試験の絶対値を表したものである。

第8図は、防シワ試験の時間経過における変化を表したものである。

第9図は、防シワ試験の絶対値を表したものである。

第10図は、防シワ試験の時間経過における変化を表したものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明に係る生糸のセリシン定着系、セルロース系繊維又はそれらの複合交撚系を用いた防縮性、防シワ性及び形態安定性の優れた織編物の製造方法及びそれによって製造された織編物について詳細に説明する。

図1に示されているように、本発明に係る織編物の製造方法は、概略的に、糸材料の用意工程（ステップ1）と、セリシン定着法を用いた加工・処理行程（ステップ2）と、合系撚系行程（ステップ3）と、製織編工程（ステップ4）と、織編物の膨潤行程（ステップ5）と、そして、織編物の酵素精練行程（ステップ6）とを備えている。

糸材料としては、生糸又はセルロース系繊維、それらの複合交撚系を用いる。これらの糸材料は、セリシン定着法を用いて加工・処理される。セリシン定着法としては、前述のように各種のものがあるが、特公昭40-8050号及び特許第2559302号に係る発明で用いられているシアヌール酸塩及びその誘導体、あるいは、シアヌール酸誘導体の反応性染料を用いる方法が好適である。

セリシン定着法により加工・処理された生糸及び／又はセルロース系繊維は、合系撚系される。例えば、生糸の場合、フィブロインの周囲にセリシンが定着されているため、糸を強撚することができる利点を有する。これら合系撚系された糸を、経糸及び／又は緯糸、絵糸として用いて製織編みされる。製織編された織編物は、従って、優れた防縮性、防シワ性及び形態安定性を持っている。

この状態の織編物は、セリシンがフィブロインの表面に定着してごわごわしており、シルク独特の光沢やしなやかさはない。そこで、セリシンを除去するため、本発明者が開発した膨潤工程、酵素精練工程を含む特殊精練法を実行し、織編物の一部のセリシン以外のセリシンを除去し、フィブロインを露出させる。一方、織編物の一部のセリシンは、フィブロインの周囲に残留して、織編物の優れた防縮性、防シワ性及び形態安定性を維持させる。

ステップ4の製織編工程前、好ましくは、ステップ2のセリシン定着法を用いた加工・処理行程と同時に、染色工程を加えることができる。セリシン定着前であると、染色が均一に且つきれいに仕上がるからである。その代りに、又は、製織編工程前の染色に加えてステップ6の酵素精練行程後に、精練された織編物を

染色する工程を付加することができる。織編物の表裏面に位置するセリシンは、フィブロインの周囲から除去されているため、織編物が綺麗に染め上がる利点がある。

また、ステップ6の酵素精練行程後に、織編物に付着した酵素を洗い流す仕上げ精練工程を加えることもできる。柔軟処理、撥水処理は、この仕上げ精練工程の中で併せて行うことが好ましい。

次に、本発明の第三の態様に係る織編物の製造方法について第2図を参照して説明する。

この発明の特徴は、前述の本発明の第一の態様に係る発明が製織編前に、糸をセリシン定着法を用いて加工・処理するのに対し、糸を製織編して織編物とした後にセリシン定着法を用いて加工・処理する点にある。すなわち、この態様に係る織編物の製造方法は、概略的に、製織編工程（ステップ11）と、セリシン定着法を用いた加工・処理行程（ステップ12）と、織編物の膨潤行程（ステップ13）と、そして、織編物の酵素精練行程（ステップ14）とを備えている。

織編物は、生糸又はセルロース系繊維、それらの複合交撚糸を用いて、従来周知の所定の工程を、例えば、ソーキング乾燥、糸繰り、下撚り、合糸撚糸及び上撚り・セット工程等を経て製織編される。かかる織編物を生糸のセリシン定着法を用いて加工・処理する。セリシン定着法を用いた加工・処理工程、織編物の膨潤行程、酵素精練行程、染色工程及び仕上げ精練工程は、前述した第一の態様のものと同一とすることができる。

（実施例及び比較例）

まず、従来と同様に生糸並びに生糸とセルロース系の繊維の複合交撚糸を用意した（ステップ1）。

- a) 生糸の31/2 本 駒糸 (S1800t/m) × 2本 (Z1800t/m)
- b) 生糸の31/6 本 諸糸 (S1800t/m) × 2本 (Z1800t/m) × 3本 (S 600t/m)
- c) 生糸の21/6 本 地緯 S Z 21D /3 (2800t/m) × 2本 S Z (600t/m)
- d) 生糸の21D /3 ×シルマックス (レーヨン) 75D S Z 1600t/m
- e) 生糸の21D /3 ×キュプラ (ベンベルグ) 80D S Z 1600t/m

上記 a～d の糸を総揚状態、コーン状態又はチーズ状態にする。

かかる糸を湯槽内に浸して、セリシン定着加工を施した（ステップ2）。

一方、上記a, d及びeの糸を整経した。

前述のように、セリシンを溶解してしまった生糸はフィブリル同志の水素結合が弱いため、摩擦された場合、フィブリルが剥がれ易く分繊しやすいため、高速製織は実施することができない。

従って、本発明の織編物の製造方法に従い、セリシン定着法を用いてフィブロインを保護しつつ、合糸撚糸した後（ステップ3）、スレの原因を回避しながら高速製織した（ステップ4）。しかし、一旦、セリシン定着法を実施すると、通常の石けん、アルカリ精練ではセリシンの溶解ができなくなるため、本発明者が開発した膨潤工程（ステップ5）、酵素精練工程（ステップ6）を含む特殊精練法によってセリシンを溶解した。すなわち、ステップ5では、これらの織物をアルカリ重炭酸ソーダ（ラーゼンパワーI, II等の溶剤を溶かした湯）に浸して膨潤し、糸の体積を大きくした。ステップ6では、セリシンを分解できる酵素、例えば、アルカラゼ、セリアーゼ等の助剤を用いてセリシンを溶解して、その後、仕上げ精練を実施した。

表1は、京都府織物指導所（京都府中郡峰山町字丹波／担当・清水）において以下の各布について実施した収縮率試験の結果であり、第3図及び第4図は防シワ試験の絶対値及び時間経過における変化を表したものである。尚、各試験は下記の方法によった。

1 収縮率は J I S L 1 0 4 2 C 法

2 防シワ試験 J I S L 1 0 5 9 D 法 サンレイ法

シワ付け条件 温湿度 24℃ 70%

時間1時間 荷重6Kg

シワ付け後の回復状態 3・10・30・60・180分

資料数 6点

A 経糸31／2 駒；緯糸31／6 諸；21／6 地緯（セリシン定着未処理糸使用）
駒朱子

（特殊精練、膨潤、酵素精練）

B 経糸31／2 駒；緯糸31／6 諸；21／6 地緯（セリシン定着未処理糸使用）

駒朱子

(通常の石けん、アルカリ精練)

C 経糸31/2 駒 (セリシン定着未処理糸) ;

緯糸31/6 諸 ; 21 /6 地緯 (シアヌール塩酸、セリシン定着糸)

駒朱子

(特殊精練、膨潤、酵素精練)

D 経糸31/2 駒 ; 21/6 地緯 (セリシン定着未処理糸)

31/6 諸 (シアヌール塩酸、セリシン定着糸)

駒朱子

(特殊精練、膨潤、酵素精練)

E Cと同様の糸 (但し、高圧精練)

(特殊精練、膨潤、酵素精練)

それぞれ、上述した糸を使用して株式会社津田駒の織機 (ジャガード) にて毎分 1 2 6 回転にて製織した。経糸は、31/2 駒 (セリシン定着未処理糸) で共通とした。その結果、通常の石けん、アルカリ精練を実施した旧来の後染め織物 (試料片 B) に比べて、本発明方法によって製造された織編物 (試料片 C, D, E) は、収縮率、防シワ試験とも改善・向上された。緯糸にセリシン定着法を実施するだけで、これらの効果が得られたことが実証された。

同様にして、経糸31/2 駒を、セリシンを練り減り 2 4 % で先練糸を作製し、同様の駒朱子を株式会社津田駒の織機 (ジャガード) にて毎分 1 2 6 回転にて製織した。表 2 は、以下の各布について実施した収縮率試験の結果であり、第 5 図及び第 6 図は防シワ試験の絶対値及び時間経過における変化を表したものである。

B 経糸31/2 駒 (先練り糸)

緯糸31/6 諸 ; 21/6 地緯 (セリシン定着未処理糸)

(通常の石けん、アルカリ精練)

A 経糸31/2 駒 (先練り糸) ; 緯糸31/6 諸 (先練り糸)

21/6 地緯 (セリシン定着未処理糸)

(通常の石けん、アルカリ精練、但し、高圧精練)

C 経糸31/2 駒 (先練り糸)

緯糸31/6 諸 ; 21/6 地緯 (セリシン定着糸)

(特殊精練、膨潤、酵素精練)

D 経糸31/2 駒 (先練り糸) ; 緯糸31/6 諸 (先練り糸)

21/6 地緯 (シアヌール塩酸、セリシン定着糸)

(特殊精練、膨潤、酵素精練)

その結果、経糸31/2 駒及び緯糸31/6 諸の先練り糸を使用した従来法による布 (試料片A) は、同じく従来法による布 (試料片B) に比べて、経糸の収縮率において効果がある。シワ回復率は、表1のBより著しく劣っている。

しかし、本発明方法に従って緯糸にセリシン定着加工を施すと、シワ回復率が91%を越え顕著に改善・向上される。

同様にして、シルク21/3 ×レーヨン (シルマックス、ブライト) 75D、重量比コンポジションでシルク38%レーヨン62%の糸を用い、この糸をS. Z 1600t/m に撚糸加工し、その後、コーン状態にてセリシン定着加工して経糸を製造し、ピカノールGT-Sのドビー織機にて40羽/インチ3本入、オサ通し巾68インチ、経糸総本数 8,160本、織卸し84/インチにて絹織Wジョーゼットを毎分340回転/分にて製織した (試料片A)。

また、シルク21/3 ×キュプラ (ベンベルグ) 40D × 2、重量比コンポジションでシルク34%キュプラ64%の糸を用い、この糸をS. Z 1600t/m に撚糸加工し、その後、コーン状態にてセリシン定着加工して経糸を製造し、ピカノールGT-Sのドビー織機にて40羽/インチ3本入、オサ通し巾68インチ、経糸総本数 8,160本、織卸し84/インチにて絹織Wジョーゼットを毎分340回転/分にて製織した (試料片B)。

これらを、特殊精練 (膨潤、酵素精練) にて処理し、表1及び表2と同様に試験を試みた。表3は、上記の各布について実施した収縮率試験の結果であり、第7図及び第8図は防シワ試験の絶対値及び時間経過における変化を表したものである。

その結果、セルロース系繊維からなるいずれの布も、タテ方向の収縮率は強撚糸使用のためそれ程ではないが防シワ試験については驚異的な回復率を示し、シルクだけでなくセルロース系繊維にも骨格トリアジンの形成は有利である事が実

証された。

次に、変り無地ちりめんを下記の生糸を使用して製織し、その織物に対してセリシン定着法を試みた。

経糸 生糸 27デニール 8,320本 (2,080本 × 4)
オサ通し巾 40.5cm

緯糸

(地緯)

㊸生糸 21デニール × 9本に3,000t/m へS方向に撚糸をかける。(①)

生糸 21デニール × 3本に2,800t/m へZ方向に撚糸をかけ生糸 27
デニール 1本を合糸し、S方向へ撚糸をかける。(②)

①と②を合糸して400t/mのZ方向に撚糸をかける。

㊹同様の逆撚糸を製造する。

(絵緯)

㊺生糸 21デニール × 6本に500t/m のS方向に撚糸をかける。(①)

生糸 21デニール × 9本に500t/m のS方向に撚糸をかける。(②)

①と②を合糸して400t/mのZ方向に撚糸をかける。

この様に製造された㊸㊹㊺の地緯を、平織にて、㊸㊹㊺の順番にて、地緯、
絵緯を毎分150回転にて、株式会社津田駒のドビー織機にて丹後ちりめん（変
り無地ちりめん）を製造した。

A 変り無地ちりめんを旧来の伝統的な石けん、アルカリ精練

B 変り無地ちりめんへセリシン定着を加工・処理。

(10%重量比加工)

特殊精練、膨潤、酵素精練

C 変り無地ちりめんへセリシン定着を加工・処理。

(20%重量比加工)

特殊精練、膨潤、酵素精練

D 変り無地ちりめんへセリシン定着を加工・処理。

(20%重量比加工)

特殊精練、膨潤、酵素精練（高圧精練）

E 変り無地ちりめんC糸において塩化シアヌール、セリシン定着加工処理
経糸 4本 4本へ交互に塩化シアヌール、セリシン定着加工
緯糸

地緯へ前述のセリシン定着加工

絵緯へ前述のセリシン定着加工

特殊精練、膨潤、酵素精練

表4は、上記の各布について実施した収縮率試験の結果であり、第9図及び第10図は防シワ試験の絶対値及び時間経過における変化を表したものである。

この様に旧来の変り無地ちりめんは様々な伝統的な複雑な工程をへて製造されシボのある、しなやかな着物が製造されている。ところが旧来の伝統的な織物は石ケン、アルカリ精練で、セリシンを溶解しているためシワの回復力と防縮性とも、改善されていない。ところが、セリシン定着を布地に施した本発明品はシワ回復力、防縮性とも形態安定性が向上していることを実証した。

更に、これらの織物の堅ろう度試験を実施した。

A 従来の変り無地ちりめんを石けん、アルカリ精練の後、旧来の直接染料にて染色した黒の喪服。

B 塩化シアヌール、セリシン定着法にて経糸と緯糸（絵緯）にセリシン定着処理を施し、地緯は従来の前述の地緯を使用して、特殊精練、膨潤、酵素精練を実施した。地緯へは酸性染料にてオーバーバイ染色した色無地とした。

C 塩化シアヌール、セリシン定着法にて経糸と緯糸ともセリシン定着処理を施し、その後、反応染料（Sumifix Block Exgran）を用いて製織し、特殊精練、膨潤、酵素精練を実施した黒の喪服。
表5～7は、上記各布の堅ろう度試験の結果を示したものである。

この結果、セリシン定着法によって実施された織物はシルクの特性をそこなう事なしに、旧来の織物より、堅ろう度が数段、向上・改善され、更に、絹織物に対しても反応染料を実施することにより更なる形態安定が実証されている。

産業上の利用の可能性

本発明方法によれば生糸のセリシン定着法は、防縮性及び防シワ性並び形態を

改善・向上させる事が実証できた。

第1に和装業界における市場のニーズに即応した着物の新商品の開発テーマは、新形質絹糸の開発にある。従来の和装品の欠点は、伝統的な石けん、アルカリ精練によって製造された絹製品（着物）、すなわち、後染め織物では、防シワ性、防縮性、形態安定並び堅ろう度に欠けていることである。農林水産省の蚕糸昆虫農業技術研究所にて、セリシン定着糸の研究がなされているが、セリシン定着糸の強伸度には問題はないが、織物性状はセリシンの固定度合に大きく左右され、シワ回復率についても、残留セリシン定着が多い場合は、シワ回復が遅いとの研究発表がなされている。

本発明のセリシン定着法における骨格トリアジンへの架橋反応は、本発明方法による特殊精練、膨潤、酵素精練と共同して、新形質糸における防縮性、防シワ性及び形態安定性を改善・向上させ得る製造方法であることを実証した。

第2に、絹のみならずセルロース系繊維へもこのセリシン定着法は応用可能であることを実証し、お互いの繊維の持っている特性を改善・向上させる結果となった。

第3に、新形質の織物加工には、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂加工がある。更に、ホルマリン、アンモニア等を使用した記憶形状織物もある。しかし、これらの織物の処理加工方法は人体への影響や地球環境、オゾン層の破壊等により有用ではない。これに対して、本発明方法によって製造された織物について、皮膚貼布試験を20名の試験者に対して行なったところ準陰性の判定結果を得ており、人体への影響はないことが確認されている（日本産業皮膚衛生協会：京都市下京区西七条南野町60／河合産業皮膚医学研究所：京都市下京区西七条南野町60作成の皮膚貼布試験判定表／登録番号13617-1）。

第4に、このセリシン定着法は、ジクロロトリアジン・モノクロロトリアジン系の反応染料を使用することにより変退色、汚染等の改善・向上が実証されるなど、本発明の産業上の利用価値は極めて高いものである。

表 1

	タテ (%)	ヨコ (%)
A	7. 8	0. 6
B	6. 3	0. 8
C	8. 5	0. 1
D	7. 0	0. 0
E	7. 3	0. 0

* A Bは9回、Cは6回、D Eは3回測定の平均値

表 2

	タテ (%)	ヨコ (%)
1-# / A	3. 7	0. 9
1-# / B	4. 0	0. 5
1-# / C	4. 2	0. 3
1-# / D	4. 5	0. 9

* 上記の結果は9回測定 of 平均値

表3

	タテ (%)	ヨコ (%)
A	10.6	1.3
B	5.7	2.5

* 9回測定値の平均

表4

	タテ (%)	ヨコ (%)
A	11.6	1.9
B	9.8	0.4
C	6.6	0.2
D	7.1	0.2
E	0.4	0.0

* ADは9回、BCEは6回測定の平均値

表5

試 験 結 果
カーボンアーク燈光試験 (JIS L0842) 第2露光法 変退色 6級
摩擦試験 (JIS L0849) 試験機Ⅱ形 (乾燥) 4-5級、(湿潤) 2-3級
洗濯試験 (JIS L0844) *****
ドライクリーニング (JIS L0840) 変退色 4-5級、汚染 3級 (綿)
熱湯試験 (JIS L0845) *****
水試験 (JIS L0846) *****
汗試験A法 (JIS L0848) (酸性) 変退色 5級、汚染 3級 (絹)、3級 (綿) (アルカリ性) 変退色 4-5級、汚染 1-2級 (絹)、1-2級 (綿)

表6

試 験 結 果
カーボンアーク燈光試験 (J I S L 0 8 4 2) 第2露光法 変退色 4級
摩擦試験 (J I S L 0 8 4 9) 試験機Ⅱ形 (乾燥) 5級、(湿潤) 5級
洗濯試験 (J I S L 0 8 4 4) C-1 S法 変退色 3級、汚染 3-4級 (絹)、5級 (綿)
ドライクリーニング (J I S L 0 8 4 0) 変退色 5級、汚染 3-4級 (ナイロン)
熱湯試験 (J I S L 0 8 4 5) *****
水試験 (J I S L 0 8 4 6) 変退色 3-4級、汚染 2-3級 (絹)、4級 (綿)
汗試験A法 (J I S L 0 8 4 8) (酸性) 変退色 3-4級、汚染 3級 (絹)、5級 (綿) (アルカリ性) 変退色 3-4級、汚染 2-3級 (絹)、4-5級 (綿)

表 7

試 験 結 果
カーボンアーク燈光試験 (JIS L0842) 第2露光法 変退色 5-6級
摩擦試験 (JIS L0849) 試験機Ⅱ形 (乾燥) 5級、(湿潤) 4-5級
洗濯試験 (JIS L0844) *****
ドライクリーニング (JIS L0840) 変退色 4級、汚染 3-4級 (ナイロン)
熱湯試験 (JIS L0845) *****
水試験 (JIS L0846) *****
汗試験A法 (JIS L0848) (酸性) 変退色 5級、汚染 5級 (絹)、5級 (綿) (アルカリ性) 変退色 5級、汚染 5級 (絹)、5級 (綿)

請求の範囲

1. 生糸のセリシン定着法を用いて、生糸及び／又はセルロース系繊維を加工・処理する行程と、
セリシン定着法により加工・処理された生糸及び／又はセルロース系繊維を合糸撚糸する行程と、
合糸撚糸された糸を用いて製織編みする工程と、
槽内に浸して布を構成する織編物を膨潤する膨潤行程と、そして、
槽内で膨潤した織編物に対し酵素精練を行う行程と、
を備え、それにより、織編物の防縮性、防シワ性及び形態安定性を持たせた織編物の製造方法。
2. 請求項 1 に記載の織編物の製造方法において、製織編工程前に、さらに、生糸又はセルロース系繊維を染色する工程を備えて構成されてなることを特徴とする織編物の製造方法。
3. 請求項 1 に記載の織編物の製造方法において、セリシン定着法を用いた加工処理行程は、シアヌール酸塩及びその誘導体、あるいは、シアヌール酸誘導体の反応性染料により行われることを特徴とする織編物の製造方法。
4. 請求項 1 に記載の織編物の製造方法において、酵素精練行程後に、さらに、織編物に付着した酵素を洗い流す仕上げ精練工程を備え、この仕上げ精練工程の中で柔軟処理、撥水処理を併せて行うようにしてなることを特徴とする織編物の製造方法。
5. 請求項 1 に記載の織編物の製造方法において、酵素精練行程後に、さらに、精練された織編物を染色する工程を備えて構成されてなることを特徴とする織編物の製造方法。
6. 請求項 2 に記載の織編物の製造方法において、酵素精練行程後に、さらに、精練された織編物を染色する工程を備えて構成されてなることを特徴とする織編物の製造方法。
7. 請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項に記載の織編物の製造方法によって製造された織編物。

- ８． 生糸及び／又はセルロース系繊維を用いて織編物を製織編する工程と、
織編物を生糸のセリシン定着法を用いて加工・処理する工程と、
槽内において布を構成する織編物を膨潤する膨潤行程と、
槽内で膨潤した織編物に対し酵素精練を行う行程と、
を備え、それにより、織編物の防縮性、防シワ性及び形態安定性を持たせた織編物の製造方法。
- ９． 請求項８に記載の織編物の製造方法において、生糸又はセルロース系繊維は所望の色に予め染色されていることを特徴とする織編物の製造方法。
- １０． 請求項８に記載の織編物の製造方法において、セリシン定着法を用いた加工処理行程は、シアヌール酸塩及びその誘導体、あるいは、シアヌール酸誘導体の反応性染料により行われることを特徴とする織編物の製造方法。
- １１． 請求項８に記載の織編物の製造方法において、酵素精練行程後に、さらに、織編物に付着した酵素を洗い流す仕上げ精練工程を備え、この仕上げ精練工程の中で柔軟処理、撥水処理を併せて行うようにしてなることを特徴とする織編物の製造方法。
- １２． 請求項８に記載の織編物の製造方法において、酵素精練行程後に、さらに、精練された織編物を染色する工程を備えて構成されてなることを特徴とする織編物の製造方法。
- １３． 請求項９に記載の織編物の製造方法において、酵素精練行程後に、さらに、精練された織編物を染色する工程を備えて構成されてなることを特徴とする織編物の製造方法。
- １４． 請求項８～１３のいずれか１項に記載の織編物の製造方法によって製造された織編物。
- １５． 生糸のセリシン定着法を用いて、生糸とセルロース系繊維との複合交撚糸を加工・処理する工程と、
加工・処理された糸を合糸撚糸する行程と、
合糸撚糸された糸を少なくとも経糸又は緯糸に用いて製織編する工程と、
槽内に浸して布を構成する織編物を膨潤する膨潤行程と、
湯槽内で膨潤した織編物に対し酵素精練を行いセリシンを分解する行程と、

を備え、それにより、織編物の防縮性、防シワ性及び形態安定性を持たせた織編物の製造方法。

16. 請求項15に記載の織編物の製造方法において、製織編工程前に、さらに、糸を染色する工程を備えて構成されてなることを特徴とする織編物の製造方法。

17. 請求項15に記載の織編物の製造方法において、セリシン定着法を用いた加工処理行程は、シアヌール酸塩及びその誘導体、あるいは、シアヌール酸誘導体の反応性染料により行われることを特徴とする織編物の製造方法。

18. 請求項15に記載の織編物の製造方法において、酵素精練行程後に、さらに、織編物に付着した酵素を洗い流す仕上げ精練工程を備え、この仕上げ精練工程の中で柔軟処理、撥水処理を併せて行うようにしてなることを特徴とする織編物の製造方法。

19. 請求項15に記載の織編物の製造方法において、酵素精練行程後に、さらに、精練された織編物を染色する工程を備えて構成されてなることを特徴とする織編物の製造方法。

20. 請求項16に記載の織編物の製造方法において、酵素精練行程後に、さらに、精練された織編物を染色する工程を備えて構成されてなることを特徴とする織編物の製造方法。

21. 請求項15～20のいずれか1項に記載の織編物の製造方法によって製造された織編物。

22. 生糸とセルロース系繊維との複合交撚糸を少なくとも経糸又は緯糸に用いて織編物を製織編する工程と、

織編物を生糸のセリシン定着法を用いて加工・処理する工程と、

槽内において布を構成する織編物を膨潤する膨潤行程と、

槽内で膨潤した織編物に対し酵素精練を行う行程と、

を備え、それにより、織編物の防縮性、防シワ性及び形態安定性を持たせた織編物の製造方法。

23. 請求項22に記載の織編物の製造方法において、複合交撚糸は所望の色に予め染色されていることを特徴とする織編物の製造方法。

24. 請求項22に記載の織編物の製造方法において、セリシン定着法を用いた加工処理行程は、シアヌール酸塩及びその誘導体、あるいは、シアヌール酸誘導体の反応性染料により行われることを特徴とする織編物の製造方法。

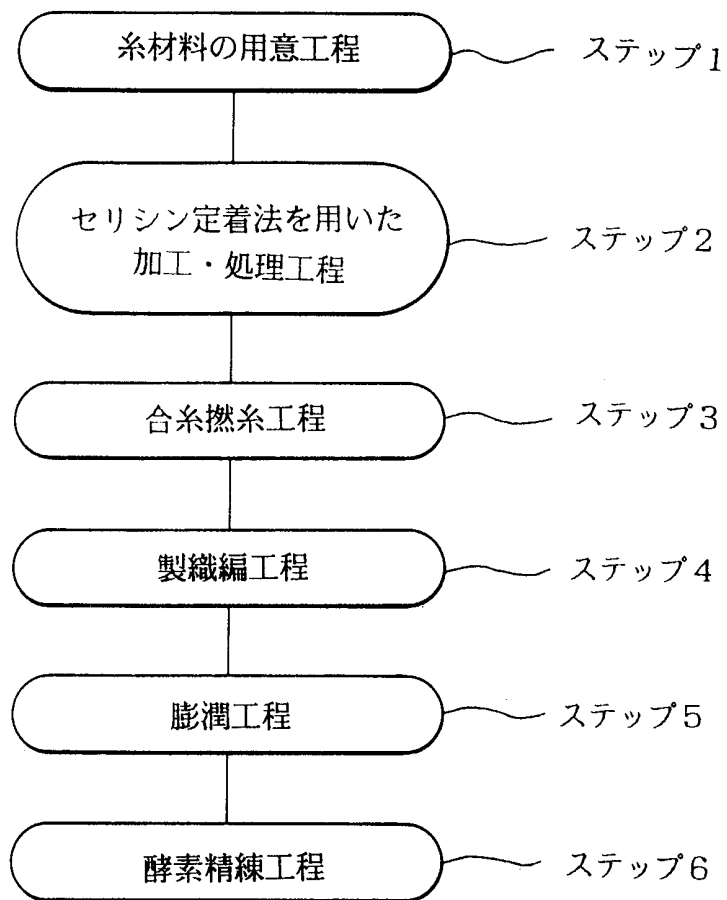
25. 請求項22に記載の織編物の製造方法において、酵素精練行程後に、さらに、織編物に付着した酵素を洗い流す仕上げ精練工程を備え、この仕上げ精練工程の中で柔軟処理、撥水処理を併せて行うようにしてなることを特徴とする織編物の製造方法。

26. 請求項22に記載の織編物の製造方法において、酵素精練行程後に、さらに、精練された織編物を染色する工程を備えて構成されてなることを特徴とする織編物の製造方法。

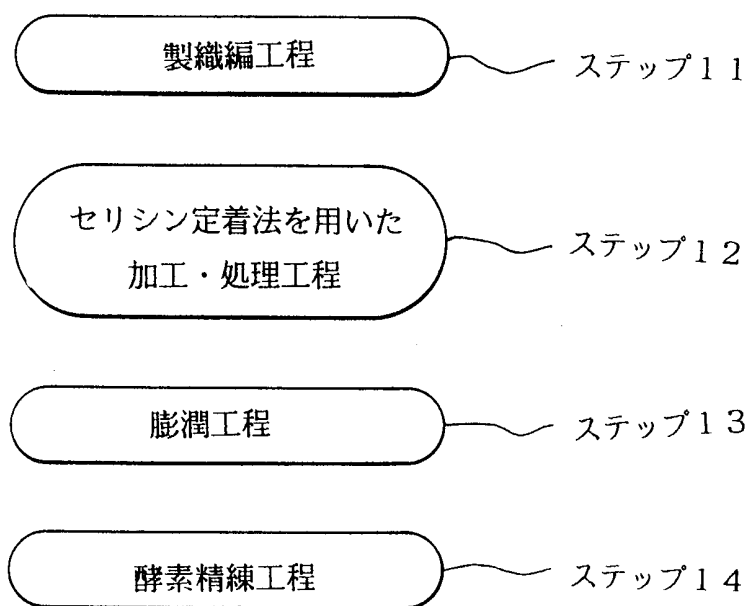
27. 請求項23に記載の織編物の製造方法において、酵素精練行程後に、さらに、精練された織編物を染色する工程を備えて構成されてなることを特徴とする織編物の製造方法。

28. 請求項22～27のいずれか1項に記載の織編物の製造方法によって製造された織編物。

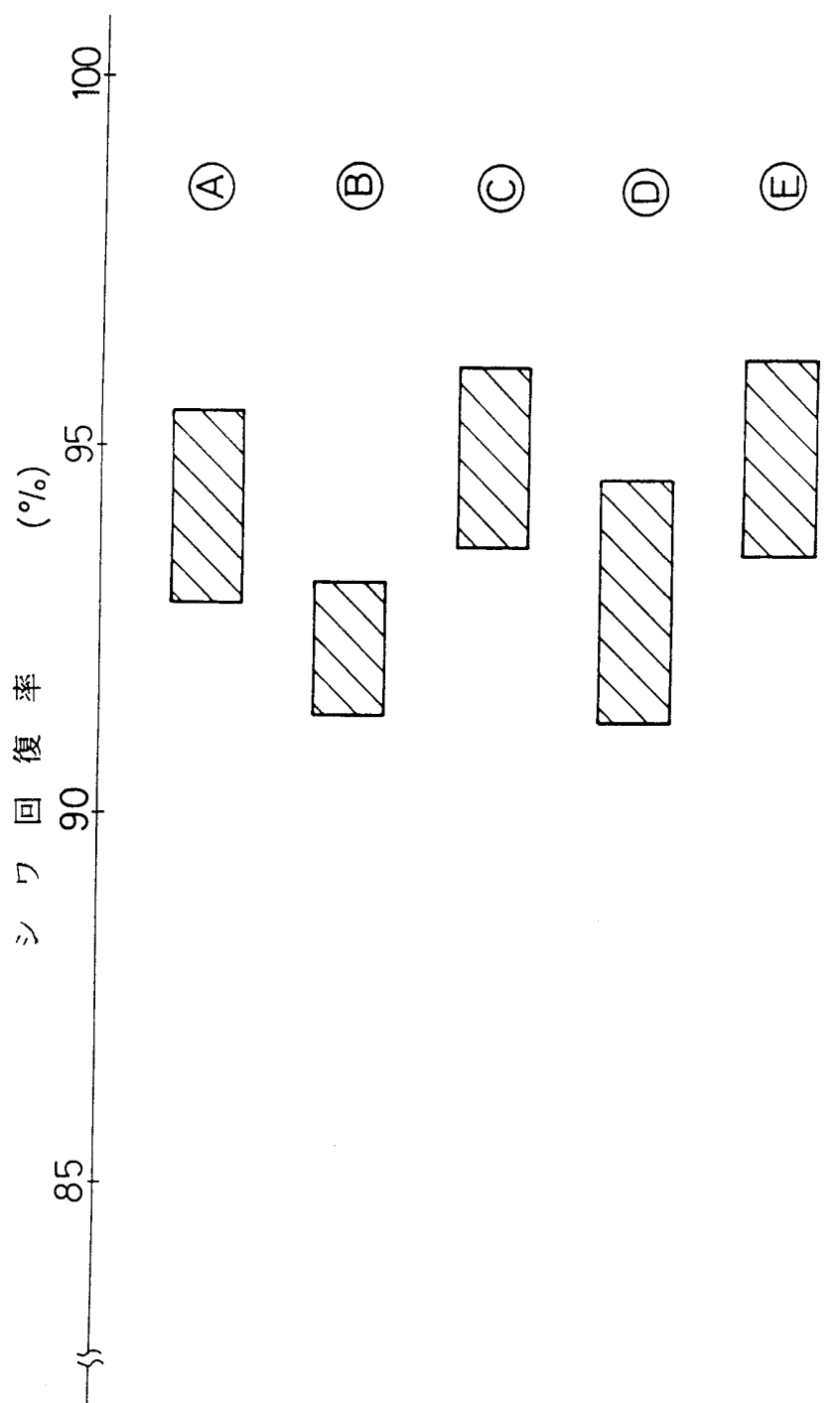
第 1 図



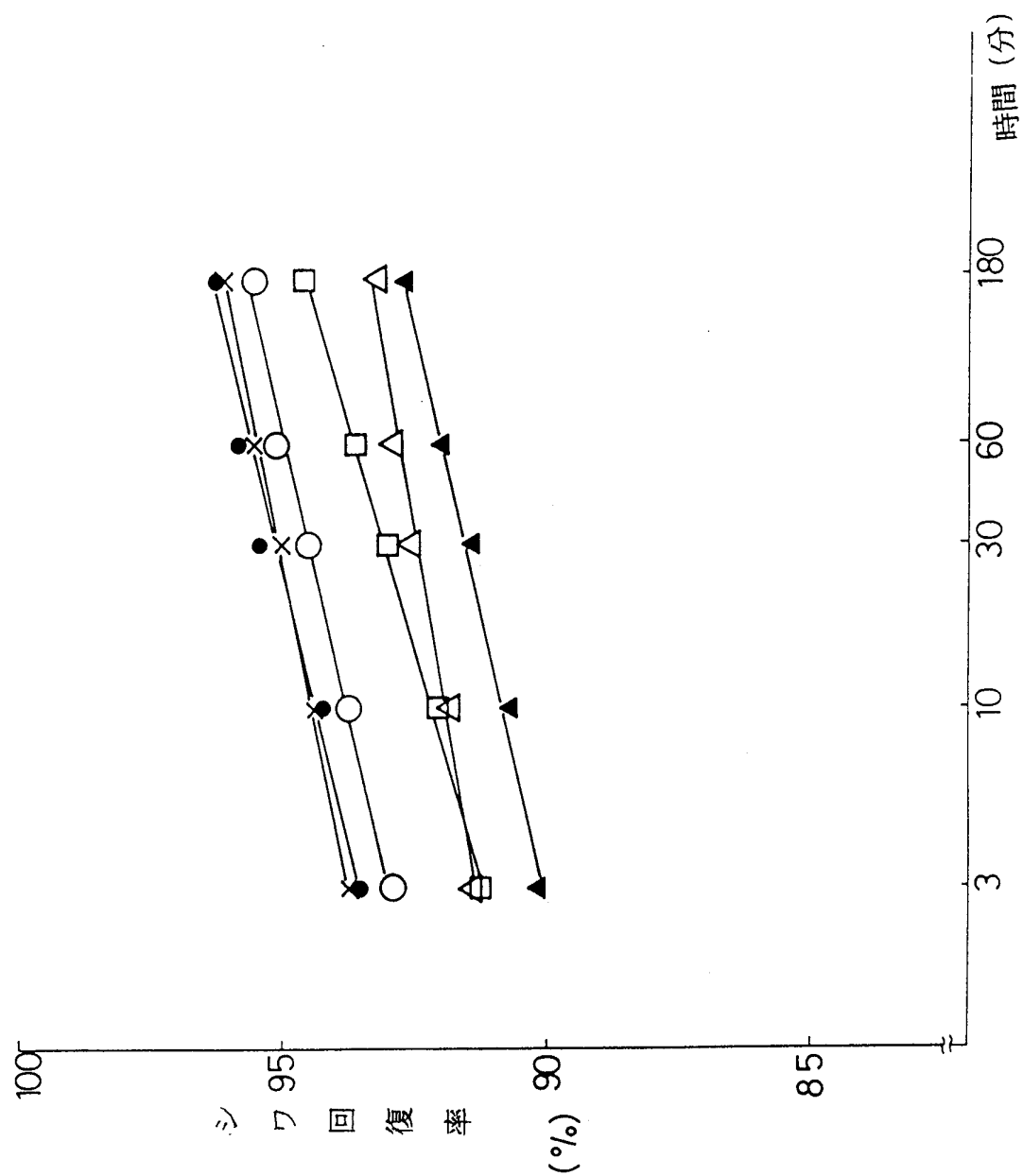
第 2 図



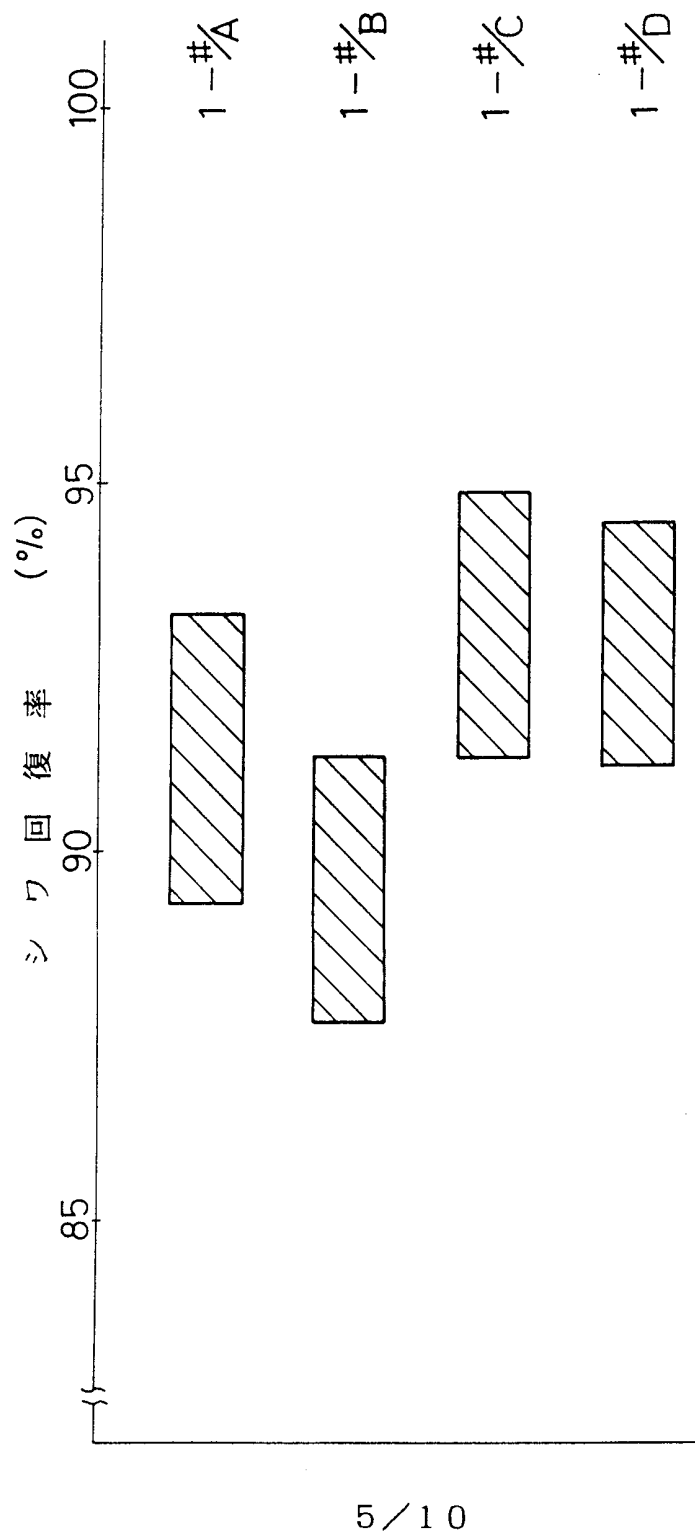
第3図



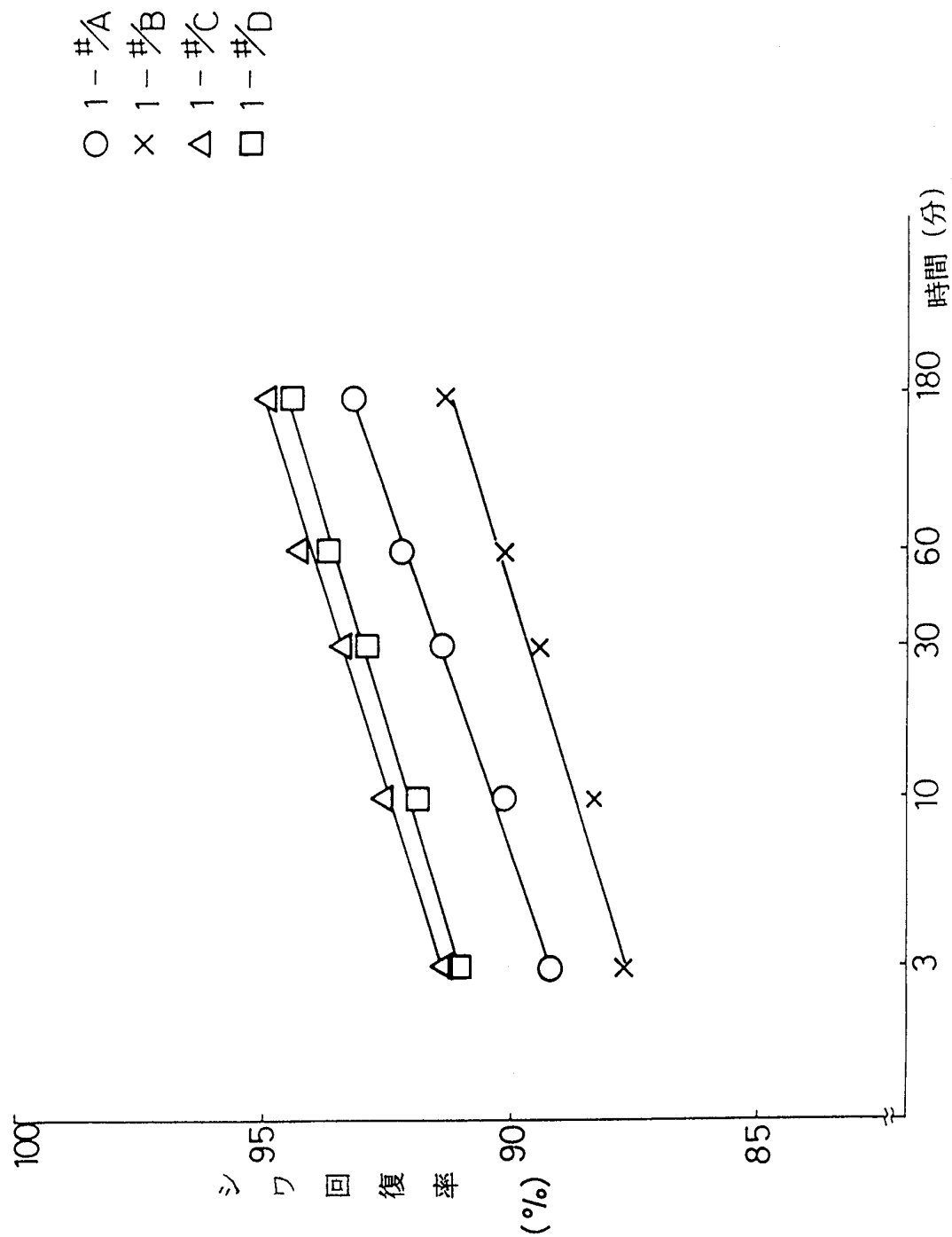
第4図



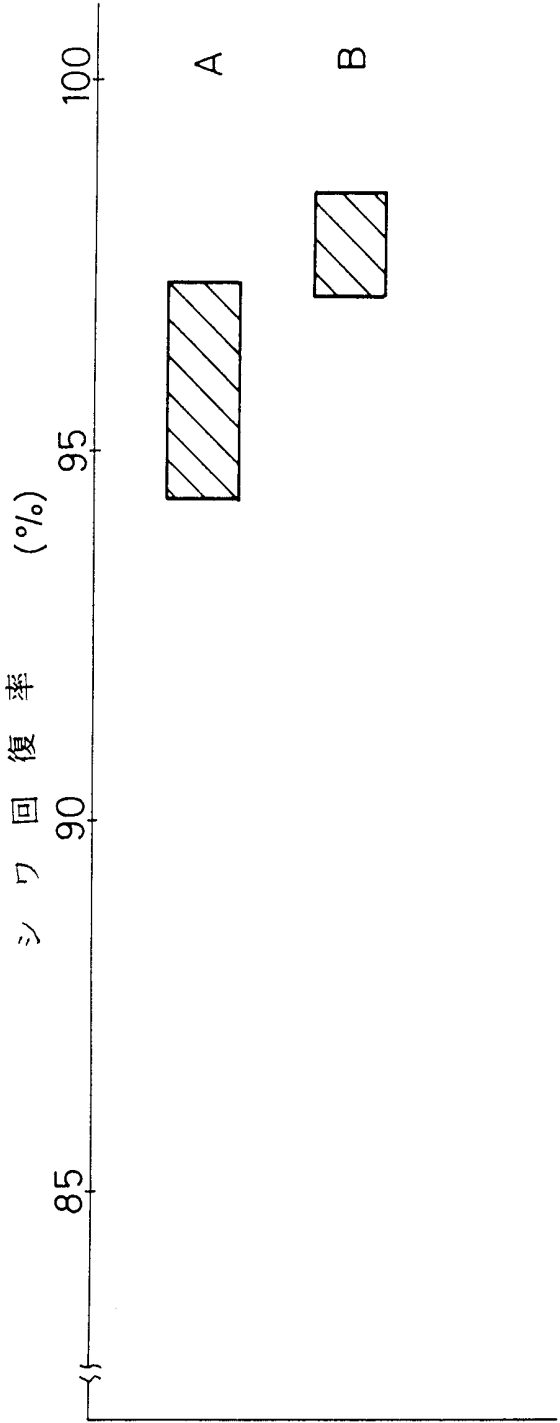
第5図

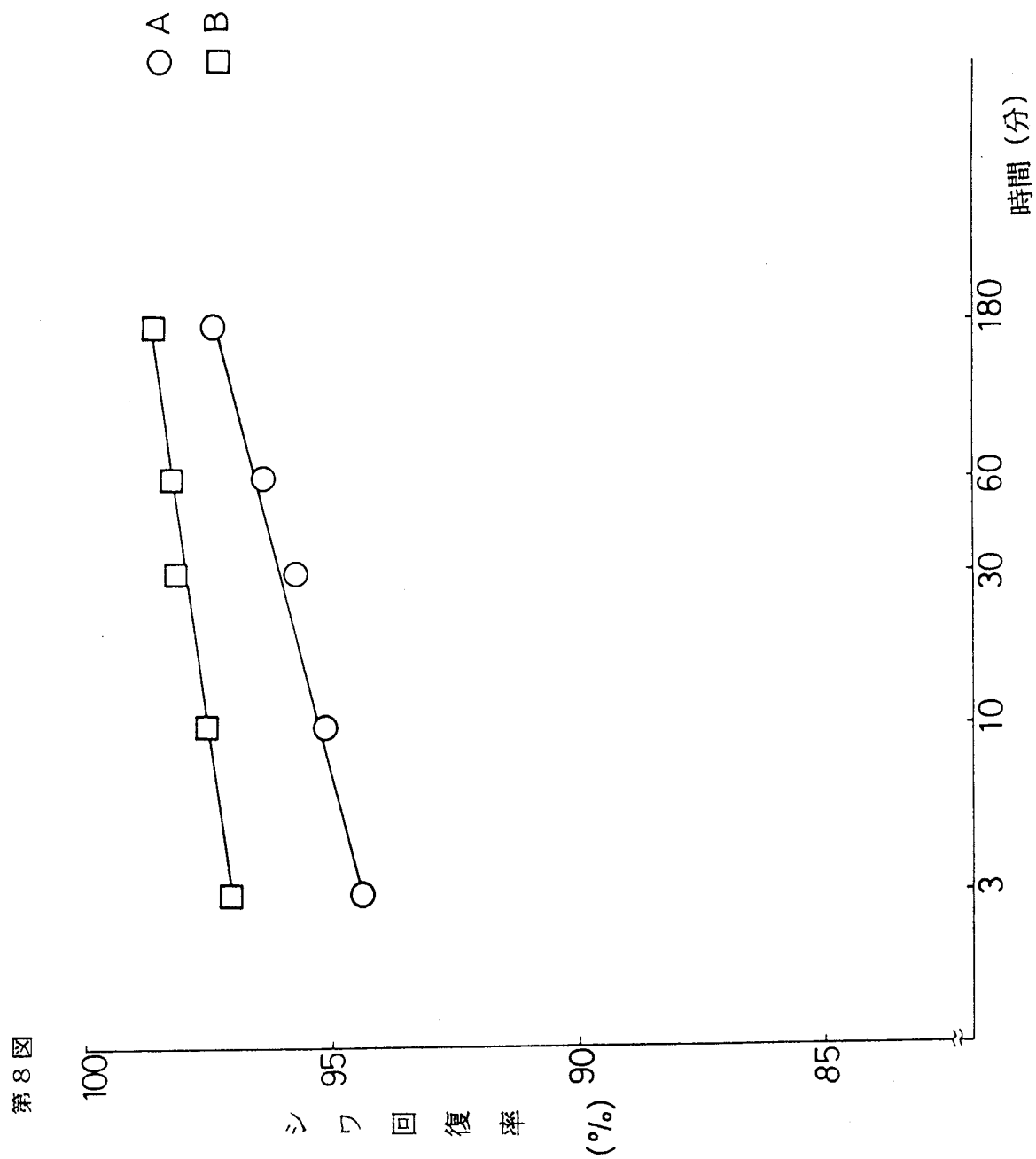


第6図

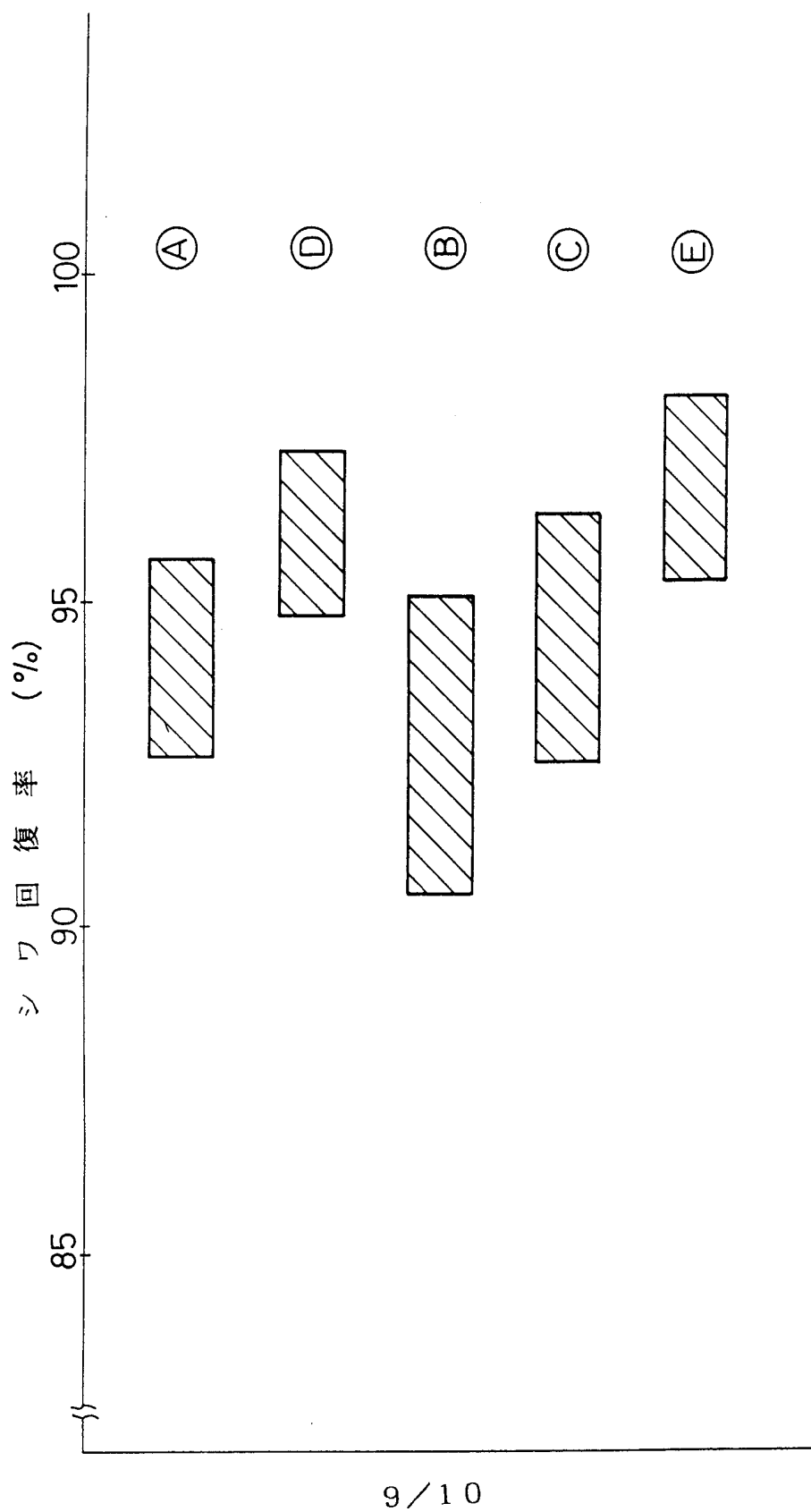


第7図

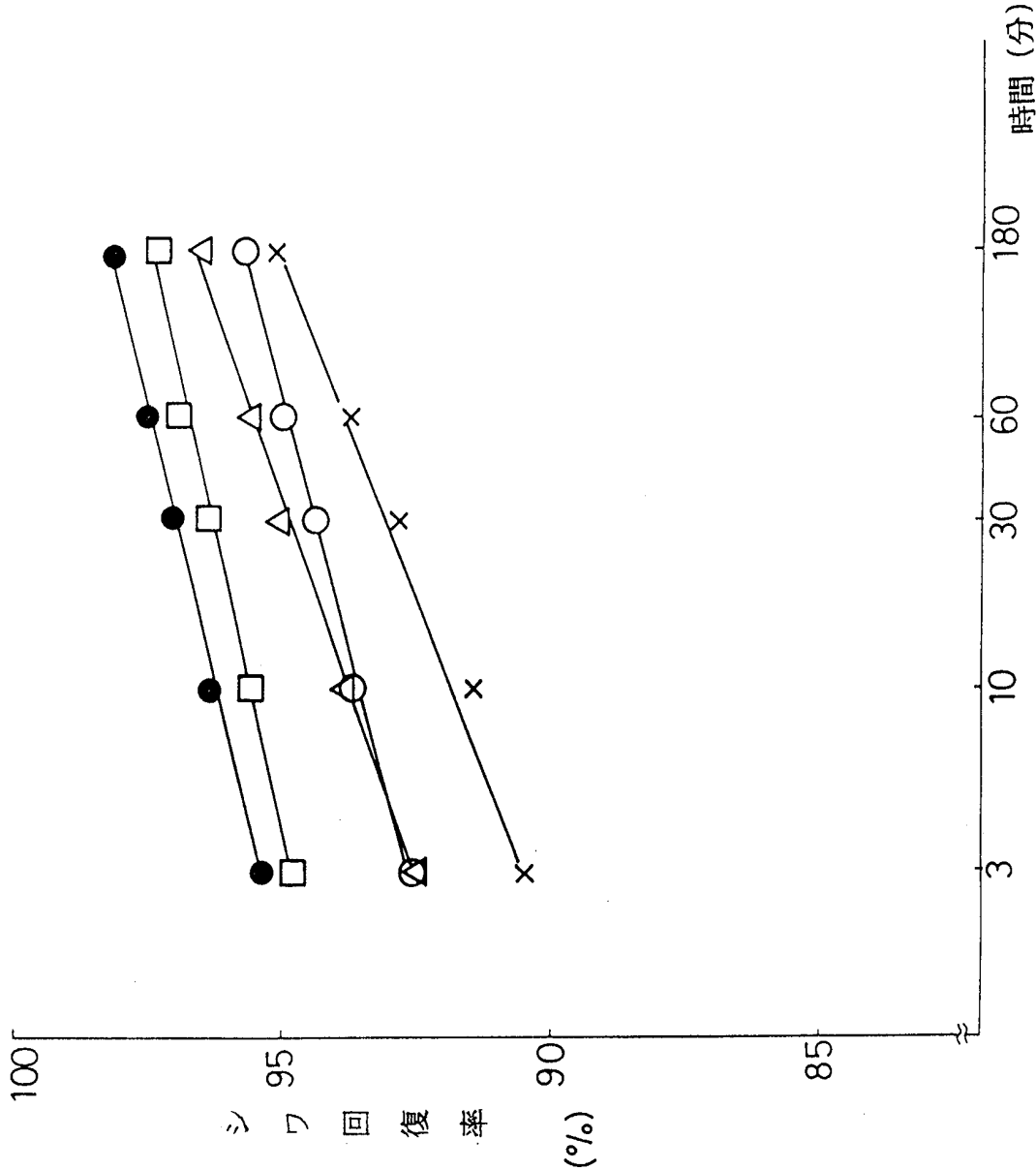




第9図



第10図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/02741

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ D06M16/00, D06M11/00, D06M13/364, D02G3/02, D03D15/00,
D06M101:06, D06M101:12

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)

Int. Cl⁶ D06M11/00-11/84, 13/00-13/535, 15/00-15/715, 16/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1940 - 1996	Jitsuyo Shinan Toroku
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1995	Koho
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997	1996 - 1997

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	JP, 04-011084, A (Kanebo, Ltd.), January 16, 1992 (16. 01. 92) (Family: none)	1 - 28
A	JP, 63-126910, A (Kun Aoki), May 30, 1988 (30. 05. 88) (Family: none)	1 - 28
A	JP, 50-126909, A (Kanagawa Prefectural Government), October 6, 1975 (06. 10. 75) & JP, 50-126891, A & US, 3992524, A & CA, 1050461, A	1 - 28
A	JP, 09-119033, A (Matsuoka Kigyo K.K.), May 6, 1997 (06. 05. 97) (Family: none)	1 - 28
A	JP, 09-095865, A (Heian Yushi Kagaku Kogyo K.K.), April 8, 1997 (08. 04. 97) (Family: none)	1 - 28
A	JP, 55-020034, B2 (Kanebo, Ltd.), May 30, 1980 (30. 05. 80) (Family: none)	1 - 28



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 document 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

October 27, 1997 (27. 10. 97)

Date of mailing of the international search report

November 5, 1997 (05. 11. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

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.⁸ D06M16/00, D06M11/00, D06M13/364, D02G3/02,
D03D15/00, D06M101:06, D06M101:12

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))

D06M11/00-11/84, 13/00-13/535, 15/00-15/715, 16/00

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 1940-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-1995年

日本国登録実用新案公報 1994-1997年

日本国実用新案登録公報 1996-1997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 請求の範囲の番号
A	JP, 04-011084, A (鐘紡株式会社), 16. 1月. 1992 (16. 01. 92) (ファミリーなし)	1-28
A	JP, 63-126910, A (青木訓), 30. 5月. 1988 (30. 05. 88) (ファミリーなし)	1-28
A	JP, 50-126909, A (神奈川県), 06. 10月. 1975 (06. 10. 75) & JP, 50-126891, A&US, 3992524, A&CA, 1050461, A	1-28
A	JP, 09-119033, A (松岡機業株式会社), 06. 5月. 1997 (06. 05. 97) (ファミリーなし)	1-28
A	JP, 09-095865, A (平安油脂化学工業株式会社), 08. 4月. 1997 (08. 04. 97) (ファミリーなし)	1-28
A	JP, 55-020034, B2 (鐘紡株式会社), 30. 5月. 1980 (30. 05. 80) (ファミリーなし)	1-28

☐ 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」 先行文献ではあるが、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

27. 10. 97

国際調査報告の発送日

05.11.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

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)

菊地 則義

3B

9047

電話番号 03-3581-1101 内線 3320