

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-247093

(P2007-247093A)

(43) 公開日 平成19年9月27日(2007.9.27)

(51) Int. Cl.			F 1		テーマコード (参考)	
DO6M 15/277 (2006.01)			DO6M 15/277		4 L O 3 3	
A 4 1 D 31/00 (2006.01)			A 4 1 D 31/00		J	
			A 4 1 D 31/00		5 O 1 Z	
			A 4 1 D 31/00		5 O 2 A	
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)						
(21) 出願番号			特願2006-70783 (P2006-70783)		(71) 出願人 000003159	
(22) 出願日			平成18年3月15日 (2006.3.15)		東レ株式会社	
					東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号	
					(72) 発明者 柄澤 留美	
					滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株	
					式会社滋賀事業場内	
					(72) 発明者 関 昌夫	
					滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株	
					式会社滋賀事業場内	
			Fターム (参考) 4L033 AB01 AC10 AC15 CA22			

(54) 【発明の名称】 繊維構造物

(57) 【要約】

【課題】 環境問題に配慮したフッ素系撥水撥油剤を使用し、花粉付着防止性に優れた繊維構造物を提供する。

【解決手段】 繊維表面にフッ素系撥水剤が固着しているものであり、該フッ素系撥水剤が高速液体クロマトグラフィー質量分析計 (LC-MS) で測定したときのパーフルオロオクタン酸および／またはパーフルオロオクタンスルホン酸の濃度が5 ng/g未満であり、特定の測定法により測定したときの繊維構造物表面への擬似花粉の付着数が250個以下の布帛であることを特徴とする繊維構造物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繊維表面にフッ素系撥水剤が固着しているものであり、該フッ素系撥水剤が高速液体クロマトグラフィー質量分析計（LC-MS）で測定したときのパーフルオロオクタン酸および／またはパーフルオロオクタンスルホン酸の濃度が 5 ng/g 未満であり、下記測定法により測定したときの繊維構造物表面への擬似花粉の付着数が 250 個以下の布帛であることを特徴とする繊維構造物。

（測定方法）

7×7 cm の繊維布帛 30 枚を $20^\circ\text{C} \times 65\% \text{ RH}$ 環境下に 24 時間放置後、1 g の擬似花粉とともにポリエチレンの袋の中に入れ、 $20^\circ\text{C} \times 65\% \text{ RH}$ の空気で、約 20 リットルに膨らませて口を縛る。かかるポリエチレン袋を 1 回／1 秒の速度で縛り口を基準に上下に 100 回振ったのち、繊維布帛を取り出し、繊維布帛表面を 50 倍に拡大した写真を 3 カ所撮り、写真の $7.5 \times 10 \text{ cm}$ の擬似花粉の個数を数え、3 カ所の平均を計算する。 10

【請求項 2】

パーフルオロオクタン酸および／またはパーフルオロオクタンスルホン酸の濃度が 1 ng/g 未満である請求項 1 記載の繊維構造物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、環境問題に配慮したフッ素系撥水剤を使用した花粉が付着しにくい、花粉付着防止性と撥水性に優れた繊維構造物に関するものである。 20

【背景技術】

【0002】

繊維製品からなる衣料用品、産業資材用品に撥水性、撥油性を付与するのに、古くからフッ素系化合物からなる撥水・撥油剤が広く使用されている。

【0003】

昨今、かかるフッ素系撥水撥油剤に生活環境、生物に影響を及ぼす可能性のある化合物、例えばパーフルオロオクタン酸（以降 PFOA）、パーフルオロオクタンスルホン酸（以降 PFOS）等が含まれていることが判明している。該化合物を含まないかあるいはできるだけ含有量の少ないフッ素系撥水撥油剤を使用した繊維製品が要望されている。 30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、かかる現状に鑑み、環境問題に配慮したフッ素系撥水撥油剤を使用し、花粉付着防止性に優れた繊維構造物を提供せんとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、上記課題を解決するために、次のような手段を採用するものである。

【0006】

(1) 繊維表面にフッ素系撥水剤が固着しているものであり、該フッ素系撥水剤が高速液体クロマトグラフィー質量分析計（LC-MS）で測定したときのパーフルオロオクタン酸および／またはパーフルオロオクタンスルホン酸の濃度が 5 ng/g 未満であり、下記測定法により測定したときの繊維構造物表面への擬似花粉の付着数が 250 個以下の布帛であることを特徴とする繊維構造物。

（測定方法）

7×7 cm の繊維布帛 30 枚を $20^\circ\text{C} \times 65\% \text{ RH}$ 環境下に 24 時間放置後、1 g の擬似花粉とともにポリエチレンの袋の中に入れ、 $20^\circ\text{C} \times 65\% \text{ RH}$ の空気で、約 20 リットルに膨らませて口を縛る。かかるポリエチレン袋を 1 回／1 秒の速度で縛り口を基準に上下に 100 回振ったのち、繊維布帛を取り出し、繊維布帛表面を 50 倍に拡大した写真 50

を3カ所撮り、写真の7.5×10cmの擬似花粉の個数を数え、3カ所の平均を計算する。

【0007】

(2)パーフルオロオクタン酸および／またはパーフルオロオクタンスルホン酸の濃度が1ng/g未満である上記(1)記載の繊維構造物。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、環境、生物に配慮した化合物の使用により、撥水性と花粉付着防止性に優れた繊維構造物を安定して供給することができる。本発明の繊維構造物は、コート、ブルゾン、ウインドブレーカー、ブラウス、ドレスシャツ、スカート、スラックス、手袋、帽子、布団側地、カーテンなどに好適に使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明は、前記課題、つまり環境や生物に配慮した化合物を用いて撥水性、花粉付着防止性を有する繊維構造物について鋭意検討した結果、PFOAやPFOSを含まないかあるいは含有量が極めて少量であるフッ素系撥水撥油剤を繊維表面に固着することによりかかる課題を一挙に解決することを究明したものである。

【0010】

本発明のフッ素系撥水撥油剤は、環境負荷物のPFOAやPFOS対策を講じたフッ素系撥水撥油剤を使用する。かかるフッ素系撥水撥油剤に含有されるPFOAおよび／またはPFOSの量は高速液体クロマトグラフィー質量分析計(LC-MS)で測定したときに、定量下限の5ng/g未満であり、好ましくは検出下限の1ng/g未満である。かかる撥水剤は新たな製造法を用いて前記の環境負荷物の発生を無くしたものや、従来の製造法の過程で、様々な手法を用いて環境負荷物を回収したもの等を使用することができ、特に、旭硝子(株)製のフッ素系撥水撥油剤であるアサヒガードEシリーズAG-E061や住友スリーエム(株)製のスコッチガードPM3622、PM490、PM930などが好ましく使用できる。該加工剤を0.5～10%の濃度で使用する。本発明のフッ素系撥水撥油剤の繊維への付与方法は特に限定されないが、所定の濃度の水系処理液に浸漬した後、目的とする付着量になるようにマングルで絞った後、100～140℃の温度で乾燥し、150～200℃の温度で熱処理してもよく、また、処理液をスプレーで塗布した後、同様に乾燥、熱処理しても良い。さらには処理液に浸漬したまま液の温度を50～130℃に上げて、繊維表面に吸着させる浴中処理を採用することもできる。

【0011】

本発明の繊維構造物は、花粉付着防止性能を擬似花粉を用いて評価した場合に、以下の性能を有することが好ましい。擬似花粉とは、石松子((有)津田商店 製)という花粉の粒径に近い天然物を指す。石松子は粒径30～40μmのシダ科のヒカゲノカズラの胞子で花粉に近い粒径、形状を有するものであり、この石松子を擬似花粉として花粉の付着防止性を確認することが可能である。

【0012】

該花粉付着防止性能を測定する方法は、以下の方法により実施される。すなわち、7×7cmの繊維布帛30枚を20℃×65%RHの環境下に24時間放置後、1gの擬似花粉とともにポリエチレンの袋の中に入れ、20℃×65%RHの空気で、約20リットルに膨らませて口を縛る。かかるポリエチレン袋を1回/1秒の速度で縛り口を基準に上下に100回振ったのち、繊維布帛を取り出し、繊維布帛表面を50倍に拡大した写真を任意に3カ所撮り、写真の7.5×10cmの範囲内の擬似花粉の個数を数え、3カ所の平均を計算する。本発明の繊維構造物は、該測定方法による花粉付着防止性能が、3カ所の平均値の個数が250個以下であるものであるのが好ましい。付着個数が250個を越えたと、布帛表面を肉眼で見たときに明らかに花粉の付着が確認され、花粉が付着しにくいとは言い難いものである。

10

20

30

40

50

【0013】

本発明の花粉付着防止性能は、制電性能を兼ね備えている方が高い性能を示すので好ましい。制電性を付加する方法としては、繊維表面にあらかじめ制電性重合体の皮膜を形成し、該皮膜上に本発明のフッ素系撥水剤を層状に固着させるか、または／および本発明の撥水剤に制電性化合物を含有させる方法を採用することができる。該制電性重合体としては、ポリエチレングリコール基を含有するポリエステル系樹脂、ポリエチレングリコール基を含有するウレタン系樹脂、ポリエチレングリコール基を含有するポリカチオン系化合物とジグリシジルエーテルとの反応物等が例示できるが、特にポリアルキレンオキサイドセグメントを主体とする主鎖の両末端または一方の末端あるいは主鎖の側鎖として2個以上のアクリルおよび／またはメタクリル基を有する単量体としては、例えばポリエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールジアクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物ジアクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物ジメタクリレート、ビスフェノールAのプロピレンオキサイド付加物ジアクリレート等からなる単量体を、単独あるいは2種以上の混合物として使用する重合体が好ましく使用できる。該重合性単量体は繊維表面上で重合させることが好ましく、皮膜を形成させる方法としては、該単量体と触媒からなる水溶液を繊維上に付与した後、熱処理を行う。かかる触媒としては、酢酸、蟻酸、アクリル酸、リンゴ酸、酒石酸、マレイン酸、フタル酸、硫酸、過硫酸、塩酸、磷酸などの酸類およびこれらのアンモニウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩などであり、これらの1種以上を使用することができる。なかでも、過硫酸アンモニウムと過硫酸カリウムが好ましく使用できる。かかる触媒の量は、単量体の使用量の対して0.1～30重量%で使用する事が好ましい。

【0014】

かかる単量体の重合のための熱処理は、好ましくは50～180℃の温度で0.1～30分間の条件で乾熱処理または／および湿熱処理するものであるが、蒸熱処理の方が単繊維表面に均一な皮膜を形成しやすく、かつ、皮膜形成後の風合いが柔軟である。かかる蒸熱処理は、好ましくは80～160℃の飽和水蒸気または過熱水蒸気が用いられ、より好ましい飽和水蒸気の場合は90～130℃の温度の飽和水蒸気であり、また過熱水蒸気の場合は110～160℃の温度の過熱水蒸気であり、いずれも数秒から数十分の処理を行う。かかる蒸熱処理を行った後、必要に応じて水洗や湯洗あるいは還元洗浄を行うことができる。本発明による制電性能としては、20℃×40%RHの雰囲気中で摩擦帯電圧を測定した時に、帯電圧が3kV以下、好ましくは2kV以下、更に好ましくは1kV以下である。フッ素系撥水撥油剤に制電性化合物を含有させる方法としては、上記重合体を含有させてもよく、さらには、高級アルコール硫酸エステル塩、硫酸化油、スルホン酸塩、磷酸エステル塩などのアニオン系界面活性剤、アミン塩型、第4級アンモニウム塩、イミダリン型4級塩などのカチオン系界面活性剤、ポリエチレングリコール型、多価アルコールエステル型などの非イオン系界面活性剤、イミダリン型4級塩、アラニン型、ベタイン型などの両性界面活性剤、高分子化合物タイプとしては前述した制電性重合体、ポリアルキルアミンなどを少なくとも1種使用することができる。さらには、塩化リチウム、塩化マグネシウムなどの無機塩、塩酸グアニジンなどの有機塩を混合しても良い。なかでも、本発明のフッ素系撥水撥油剤には両性界面活性剤が好適に作用する。

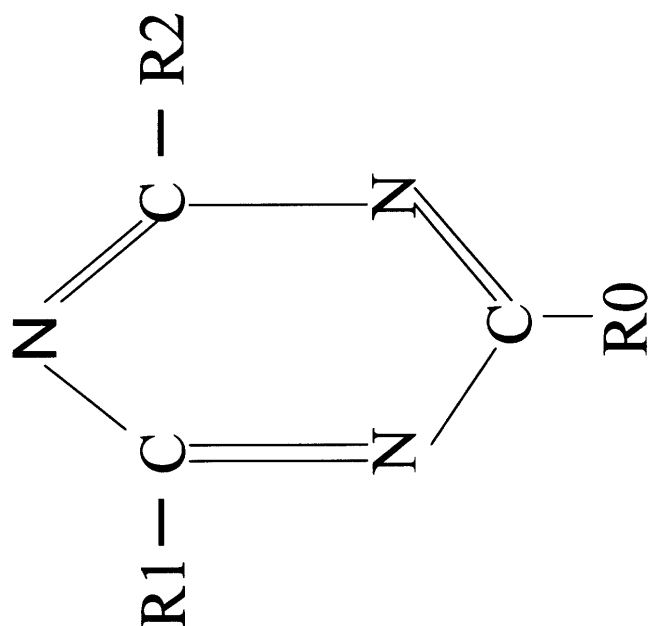
【0015】

本発明の撥水撥油剤に、トリアジン環含有化合物、イソシアネート系化合物の少なくとも1種を混合することができる。本発明のトリアジン環含有化合物とは、トリアジン環を含有し、かつ、重合性官能基を少なくとも2個含有する化合物であり、例えば下記式で示される化合物が挙げられる。

【0016】

【化 1】

式中、R0～R2: -H、-OH、-C6H5、-Cn0H2n0+1(n0: 1～2)、-COOCn1H2n1+1(n1: 1～20)、-CONR3R4、-NR3R4 ただし、R3、R4: -H、-OCn3H2n3+1、-CH3OCn3H2n3+1、-CH2COOCn3H2n3+1 (n3: 1～20)、-CH2OH、-CH2CH2OH、-CONH2、-CONHCH2OH-O-(X-O)n4-R6 (X: C2H4、C3H6、C4H8 n4: 1～1500 R5: -H、-CH3、-C3H7)



【0017】

本発明では、上記一般式で表される化合物以外に、エチレン尿素系化合物との共重合体、ジメチロール尿素との共重合体や酸コロイド化合物等も使用することができる。本発明のイソシアネート系化合物としては、多官能性イソシアネート基含有ウレタン樹脂が好ましく使用され、トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニールメタンジイソシアネート、水素添加ジフェニールメタンジイソシアネート、トリフェ

ニールトリイソシアネート、キシレジンイソシアネート、ジクロヘキシルメタンジイソシアネート等が挙げられる。また、トリメチロールプロパントリレンジイソシアネートアダクト、フリセリントリレンジイソシアネートアダクトなどにブロック化合物（イソシアネートアダクトとともに70～200℃に加熱することで、イソシアネート基を再生させる化合物）である、フェノール、マロン酸ジエチルエステル、メチルエチルケトオキシム、重亜硫酸ソーダ、ε-カプロラクタムなどを反応させた多官能ブロックイソシアネートウレタン樹脂を挙げることができる。ブロックイソシアネートの熱分離速度の向上と熱分離温度の低下とを促進するために用いる解離触媒としてはジブチルスズジオレート、ジブチルスズステアレート、ステアリル亜鉛、有機アミン化合物が好ましい。

【0018】

10

本発明の繊維構造物を構成する繊維としては、特に限定されないが、ポリエステル系繊維、ポリエチレン系繊維、ポリプロピレン系繊維、ポリアミド系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリ塩化ビニル系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維などの合成繊維、レーヨン、アセテートなどの半合成繊維、木綿、麻、絹、羊毛などの天然繊維等が挙げられる。これら繊維を単独あるいは2種以上を混合して使用することができるもので、短繊維、長繊維またはこれらを混合してもよい。

【0019】

ポリエステル系繊維としては、芳香族成分を含むポリエステル繊維や脂肪族系ポリエステル繊維が挙げられる。芳香族成分を含むポリエステル繊維としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートあるいはこれらと第三成分、例えば、イソフタル酸、イソフタル酸スルホネート、アジピン酸およびポリエチレングリコールなどが共重合またはブレンドしたものを例示することができる。また、脂肪族系ポリエステル繊維としては、ポリL乳酸、ポリD乳酸およびポリD、L乳酸からなるホモポリマー、またはポリ乳酸-グリコール酸共重合体などを例示することができる。本発明で用いられる繊維には、原糸糸条の製造工程や加工工程での生産性や特性改善のために、通常使用されている各種添加剤を含んでいても良い。例えば、熱安定剤、酸化防止剤、光安定剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、着色剤、平滑剤、可塑剤、抗菌剤、防かび剤および消臭剤などの添加剤を含有させることができる。

20

【0020】

本発明の繊維構造物としては、織物、編物および不織布などの布帛状物の形態のものを使用することができるが、これらに限定されるものではない。

30

【実施例】

【0021】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、実施例中の性能は次の方法で測定した。

（PFOAおよびPFOSの量）

次の条件で測定し、ng/gで表示した。

装置：LC-MS/MSタンデム型質量分析計TSQ-7000（サーモエレクトロン）

高速液体クロマトグラフLC-10Avp（島津製作所）

カラム：Capcellpak C8 100mm×2mm i.d.（5μm）

40

移動層：A；0.5mmol/L酢酸アンモニウム

B；アセトニトリル

流速：0.2mL/min、試料注入量：3μL

CP温度：220℃、イオン化電圧：4.5kV、イオンマルチ：1300V

イオン化法：ESI-Negative

（花粉付着防止性）

7×7cmの繊維布帛30枚を20℃×65%RHの環境下に24時間放置後1gの擬似花粉とともにポリエチレンの袋の中に入れ、20℃×65%RHの空気で、約20リットルに膨らませて口を縛る。かかるポリエチレン袋を1回/1秒の速度で縛り口を基準に上下に100回振ったのち、繊維布帛を取り出し、繊維布帛表面を50倍に拡大し

50

た写真を任意に3カ所撮り、写真の7.5×10cmの範囲内の擬似花粉の個数を数え、3カ所の平均を計算する

(制電性)

JIS L 1094 B法(摩擦帯電圧測定法)に規定される方法で、20℃×30%RHの雰囲気中で、対象布を木綿として摩擦耐電圧を測定し、(V)で表示した。

(撥水性)

JIS L 1092「繊維製品の防水性試験方法」(1998年)に規定される方法でスプレー法により評価を行い級判定を行った。

【0022】

(洗濯耐久性)

自動反転渦巻き電気洗濯機に、JIS K 337に規定される弱アルカリ性合成洗剤を0.2%の濃度になるように溶解し、浴比1:50で、40±2℃の温度で、強条件で10分洗濯し、次いで排水しオーバーフロー水洗10分×2回をする工程を1回とし、これを2回繰り返した後、風乾した。

【0023】

(実施例1~6)

56dtex、72フィラメントのポリエチレンテレフタレートフィラメントをタテ糸に、84dtex、72フィラメントのポリエチレンテレフタレートフィラメントをヨコ糸に使用して平織物を製織し、常法により精練、染色、乾燥、170℃のピンテンターセットし、タテ/ヨコ密度180/112本/2.54cmの黒色織物とした。

【0024】

該染色布を次に示す方法で2段処理し、性能を評価した結果を表1に示した。

<制電加工>

制電加工(A):繊維表面に下記方法で皮膜を形成した。

【0025】

ポリアルキレンオキサイドセグメントが分子量1000であるポリエチレングリコールジメタクリレート(固形分100%)25g/L、スノーテックスOL(日産化学工業(株)製、固形分20%、粒径40~50nm)10g/L、重合触媒として過酸硫酸アンモニウム2g/Lを混合した処理液を調整し、該処理液に織物を浸漬し、液の付着量が100%になるようにマングルで絞り、106℃の飽和水蒸気雰囲気中で4分の処理を行い、次いでハイドロサルファイト1g/L、苛性ソーダ0.2g/Lを含む水溶液で70℃で15分の洗浄を行い、湯洗、水洗し130℃の温度で乾燥した。

制電加工(B):フッ素系撥水剤の水溶液に、ミューロンASA(ミヨシ油脂(株)製、両性界面活性剤)を10g/Lの濃度で混合した。

<撥水加工>

撥水剤(a):アサヒガードAG-E061(旭硝子(株)製、フッ素系撥水剤、固形分20%)

撥水剤(b):スコッチガードPM3622(住友スリーエム(株)製、フッ素系撥水剤、固形分30%)

撥水剤(c):スコッチガードPM490(住友スリーエム(株)製、フッ素系撥水剤、固形分30%)

撥水剤(d):スコッチガードPM930(住友スリーエム(株)製、フッ素系撥水剤、固形分30%)

上記撥水処理液に、次に示す架橋剤を使用した。

架橋剤(ア):スミテックススレジンM-3(住友化学工業(株)製、トリメチロールメラミン固形分80%)

該剤を使用するときには触媒として、スミテックスアクセレータACX(住友化学工業(株)製、固形分35%)を0.5g/Lの濃度で使用した。

架橋剤(イ):スーパーフレッシュJB-7300((株)京絹化成 製、多官能ブロッ

10

20

30

40

50

クイソシアネート含有ウレタン樹脂、有効成分40%)

上記撥水剤、架橋剤を使用して撥水处理液を調整し、該液に織物を浸漬し、付着量が100%になるようにマングルで絞り、120℃で乾燥し、170℃でピンテーターセットした。

【0026】

【表1】

	制電処理		撥水处理処方 (g/L)						花粉付着数 (個)		撥水性 (級)		制電性 (kv)	
	方法		撥水剤				架橋剤		洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後	洗濯前	洗濯後
	A	B	a	b	c	d	ア	イ						
実施例1	—	—	50	—	—	—	3	—	217	188	5	4	5.4	4.1
〃 2	有り	—	50	—	—	—	3	—	164	155	5	4	1.3	1.1
〃 3	—	—	—	50	—	—	3	5	157	143	5	4	4.9	3.8
〃 4	—	—	—	25	25	—	3	5	136	148	5	3	2.2	2.8
〃 5	—	—	—	25	—	25	3	5	125	112	5	4	2.1	2.4
〃 6	有り	—	—	25	—	25	3	5	114	111	5	3	0.9	0.7
〃 7	—	—	—	—	50	—	3	—	137	142	4	2	2.0	2.8
〃 8	—	—	—	—	—	50	—	5	144	156	4	2	2.3	2.9
〃 9	—	—	—	—	—	50	3	5	157	132	4	3	2.7	2.4
〃 10	—	有り	—	50	—	—	3	5	133	150	5	3	1.5	3.1
比較例1	—	—	—	—	—	—	—	—	740	695	1	1	4.8	4.6
〃 2	有り	—	—	—	—	—	—	—	481	427	1	1	1.2	1.1

撥水剤のPFOA、PFOS量

(ng/g)

	PFOA	PFOS
アサヒガードAG-E061	5未満	1未満
スコッチガードPM3622	5未満	1未満
スコッチガードPM490	5未満	1未満
スコッチガードPM930	5未満	1未満

【0027】

表1から、本発明によるものは花粉付着防止性に優れることがわかる。