

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5135120号
(P5135120)

(45) 発行日 平成25年1月30日 (2013. 1. 30)

(24) 登録日 平成24年11月16日 (2012. 11. 16)

(51) Int. Cl.	F 1
DO 6M 15/61 (2006. 01)	DO 6M 15/61
DO 6M 13/342 (2006. 01)	DO 6M 13/342
DO 6M 15/15 (2006. 01)	DO 6M 15/15
DO 6M 13/355 (2006. 01)	DO 6M 13/355
DO 6M 101/06 (2006. 01)	DO 6M 101:06

請求項の数 6 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2008-213320 (P2008-213320)	(73) 特許権者	595067419
(22) 出願日	平成20年7月25日 (2008. 7. 25)		萩原 敏夫
(65) 公開番号	特開2010-31434 (P2010-31434A)		大阪府河内長野市清見台5丁目12番17号
(43) 公開日	平成22年2月12日 (2010. 2. 12)	(74) 代理人	100094477
審査請求日	平成23年6月30日 (2011. 6. 30)		弁理士 神野 直美
早期審査対象出願		(72) 発明者	珠久 清和
前置審査			奈良県磯城郡田原本町東井上279-2
		審査官	相田 元
		(56) 参考文献	特開2008-111216 (JP, A)
			)
			特開2006-028247 (JP, A)
			)
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロース系繊維材料の改質加工法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

分子内にアミノ基を2個以上有する親水性化合物であって、ポリアリルアミン系化合物及び尿素系化合物からなる群より選ばれる化合物と、反応性ハロゲン原子を2個以上有するポリハロゲノピリミジン系化合物とを、水溶液中で反応させる第1工程、及び、前記第1工程の反応生成物とセルロース系繊維材料とを反応させる第2工程を有する事を特徴とするセルロース系繊維材料の改質加工法。

【請求項 2】

前記ポリハロゲノピリミジン系化合物が、2, 4, 6-トリクロロピリミジン、4, 5, 6-トリクロロピリミジン、2, 6-ジクロロピリミジン、4, 6-ジクロロピリミジン、2, 4-ジクロロピリミジン、6-シアノ-2, 4, 6-トリクロロピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジクロロピリミジン、2, 4-ジクロロ-5-メトキシピリミジン、6-メチル-2, 4-ジクロロピリミジン、4, 6-ジクロロ-2-メチルチオピリミジン、2-エトキシ-4, 6-ジクロロピリミジン及びジフルオロモノクロロピリミジンからなる群から選ばれた1種以上である事を特徴とする請求項1に記載のセルロース系繊維材料の改質加工法。

【請求項 3】

前記親水性化合物として、尿素系化合物を用いる事を特徴とする請求項1又は2に記載のセルロース系繊維材料の改質加工法。

【請求項 4】

10

20

前記セルロース系繊維材料が、木綿、麻、ビスコースレーヨン、キュプラレーヨン、リヨセル及び酢酸セルロースから選ばれる繊維材料の単独、又は前記繊維材料と他の合成繊維若しくは天然繊維材料との混紡若しくは交織繊維である事を特徴とする請求項1ないし3のいずれか1項に記載のセルロース系繊維含有繊維材料の改質加工法。

【請求項5】

請求項1ないし4のいずれか1項に記載のセルロース系繊維含有繊維材料の改質加工法の第1工程及び第2工程を含む事を特徴とするセルロース系繊維材料の製造方法。

【請求項6】

請求項5に記載のセルロース系繊維材料の製造方法により製造された事を特徴とする湿潤発熱性と風合いが改良されたセルロース系繊維材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はポリハロゲノピリミジン系化合物を架橋薬剤として用い、分子内にアミノ基を1個以上有し、更にカルボキシル基を1個以上有していてもよい親水性化合物とポリハロゲノピリミジン系化合物を水溶液中で反応させ、その後、セルロース系繊維材料と反応させる事を特徴とするセルロース系繊維材料の湿潤発熱性と風合いを改良する改質加工法である。

更に詳しくは、本発明は、セルロース系繊維材料に風合い良好な湿潤発熱性を付与するに当って、第1工程として分子内にアミノ基を1個以上有し更にカルボキシル基を1個以上有していてもよい親水性化合物と、ポリハロゲノピリミジンを水溶液中で反応させ、第2工程として該水溶液中でセルロース系繊維材料とポリハロゲノピリミジン中の残余のハロゲンとを架橋反応させ、アミノ基、或いはカルボキシル基をセルロース系繊維材料に共有結合によって導入する事を特徴とする湿潤発熱性と風合いの改良されたセルロース系繊維材料の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、生活の質の向上と環境・安全・健康問題への関心の高まりに伴って、形状記憶繊維、難燃・防災繊維、紫外線遮蔽繊維、防虫・防ダニ繊維、抗菌繊維、消臭繊維、高質感・高風合繊維、皮膚障害予防繊維等の機能性繊維が次々と開発されており、繊維業界の注目を集めている。一方、中国に席捲されつつある日本の繊維産業が生き残り、中国と共生する為には、繊維に付加価値をつけた機能性繊維の開発が不可欠と考えられ、そのような観点からも機能性繊維の開発と実用化は日本の繊維業界にとって極めて重要な課題となっている。

【0003】

セルロース系繊維は吸湿性が優れ、肌触りが良いことから肌着として使われることが多いが、羊毛のように保温性が優れていないため肌に触れると冷たく感じるのが欠点である。羊毛の保温性は、湿気を吸うと発熱する湿潤発熱性が優れていることに起因している。

このセルロース繊維の欠点を改良する方法として、特開平11-29943号公報（特許文献1）には、N-メチロールアクリルアミドと水溶性ビニル重合性化合物を用いる方法が記載されている。この方法は繊維とこれら薬剤が重合したり、或いは重合した高分子化合物、即ち樹脂が繊維に付与されるため、風合いが粗硬となりやすいという欠点を有する。

特開2000-256962号公報（特許文献2）には、ポリカルボン酸とセルロースを高温で反応させる方法が記載されているが、酸性で高温処理されるため繊維の劣化を招きやすいという欠点がある。また、高価な薬剤を用いるので経済性も課題である。

【特許文献1】特開平11-29943号公報

【特許文献2】特開2000-256962号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0004】

本発明者等は公知方法の欠点である湿潤発熱効果が不十分であること、風合いが劣ること、経済性や耐久性が不十分であること、強度低下が起こりやすいことなどに着目して実用的価値の高い薬剤と加工法の研究を行った結果、従来公知の湿潤発熱加工法の欠点を伴わない本発明方法を見出した。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は分子内にアミノ基を1個以上有し更にカルボキシル基を1個以上有していてもよい親水性化合物とポリハロゲノピリミジン系化合物とを水溶液中で反応させ、その後、セルロース系繊維材料と強固に架橋反応させる事の特徴とするセルロース系繊維材料の湿潤発熱性と風合いを改良する改質加工法である。

10

【0006】

分子内にアミノ基を1個以上有し更にカルボキシル基を1個以上有していてもよい親水性化合物としては、例えば、ポリアリルアミン系化合物、アミノ酸系化合物、尿素系化合物を挙げることができ、これらから選ばれる1種又は2種以上を用いることができる。

【0007】

また、本発明は第1工程として分子内にアミノ基を1個以上有し、更にカルボキシル基を1個以上有していてもよい親水性化合物とポリハロゲノピリミジンを水溶液中で反応させ、第2工程として該水溶液中でセルロース系繊維材料と反応させる事の特徴とする湿潤発熱性と風合いの改良されたセルロース系繊維材料の製造方法である。

20

【0008】

また、本発明はポリハロゲノピリミジン系化合物として、2, 4, 6-トリクロロピリミジン、4, 5, 6-トリクロロピリミジン、2, 6-ジクロロピリミジン、4, 6-ジクロロピリミジン、2, 4-ジクロロピリミジン、5-シアノー2, 4, 6-トリクロロピリミジン、2-アミノ-4, 6-ジクロロピリミジン、2, 4-ジクロロ-5-メトキシピリミジン、6-メチル-2, 4-ジクロロピリミジン、4, 6-ジクロロ-2-メチルチオピリミジン、2-エトキシ-4, 6-ジクロロピリミジン及びジフルオロモノクロロピリミジンからなる群から選ばれた1種以上のポリハロゲノピリミジン系化合物を用いることを特徴とするセルロース系繊維材料の改質加工法である。

【0009】

前記親水性化合物として用いられるアミノ酸系化合物としては、分子中にアミノ基とカルボキシル基を1個以上有する脂肪族化合物の単独或いは混合物を挙げる事ができる。

30

【0010】

前記親水性化合物として用いられるポリアリルアミン系化合物としては、一級アミンを主成分とする機能性カチオンポリマー、或いはジアルキル系アミンをベースとした機能性カチオンポリマーの単独或いは混合物を挙げる事ができる。

【0011】

本発明のセルロース系繊維材料の改質加工法において、改質加工の対象であるセルロース系繊維材料としては、木綿、麻、ビスコースレーヨン、キュプラレーヨン、リヨセル、酢酸セルロース等のセルロース系繊維材料の単独、又は他の合成繊維や羊毛、シルク等の天然繊維材料との混紡もしくは交織繊維を挙げる事ができ、これらを含む繊維材料の改質加工が可能である。

40

【発明の効果】

【0012】

本発明方法は架橋薬剤としてポリハロゲノピリミジンを用い、アミノ基或いはカルボキシル基を有する化合物をポリハロゲノピリミジンを介して共有結合により繊維に強固に結合させることによって、繊維にアミノ基或いはカルボキシル基を多数導入することができる。それによって強い湿潤発熱性を付与する加工法であり、加工・改質されたセルロース系繊維材料は、風合良好性、着用快適性、湿潤発熱性に優れた機能性繊維となり、皮膚に優しい暖かみのある風合いが付与され、繰り返し洗濯耐久性にも優れた機能性繊維が得ら

50

れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0013】

本発明の実施形態をより詳しく具体的に説明する。

例えば、1kgのチーズ巻き綿糸を加工する場合、加工設備として、容量12Lのチーズ染色機で加工する場合の例を示すと、その空のチーズ染織機の中に、3～10Lの水、アミノ酸ソーダ水和物10～50%owf、トリクロロピリミジン1～10%owf、非イオン活性剤1～10%owf、ソーダ灰10～50%owfを加えて循環しながら50～80℃に昇温して10～60分間保温する。その後徐冷して脱気剤を0.5～3%owf加え、更に下晒し後の30／一綿100%糸1kgをチーズ染色機にセットして所定量の液量とする。

10

例えば、浴比1：8～1：20の水量とする。その時の液温は30～50℃であることを確認し、無水ボウ硝80～120g/Lを3～5分おきに少しずつ投入し、その後1～3℃/分の速度で98～100℃まで昇温する。98～100℃で60～180分間保温してブルーの液色が無色になるまで反応させる。反応が完結すれば排水し、酢酸の様な弱酸で中和してPHが中性となるまで中和して、更に水洗、湯洗いして仕上げる。

【0014】

本発明で使用可能なポリハロゲノピリミジン系化合物は特許第3364896号公報、特許第2825581号公報等に記載された方法に準じて容易に合成できる。

ポリハロゲノピリミジン系化合物の具体例をあげると次のような化合物をあげる事が出来るが、要は反応性ハロゲン原子を2個以上有するポリハロゲノピリミジン系化合物であれば良く、これらの具体例に制約されるものではない。

20

例えば、2，4，6-トリクロロピリミジン、4，5，6-トリクロロピリミジン、2，6-ジクロロピリミジン、4，6-ジクロロピリミジン、2，4-ジクロロピリミジン、5-シアノ-2，4，6-トリクロロピリミジン、2-アミノ-4，6-ジクロロピリミジン、2，4-ジクロロ-5-メトキシピリミジン、6-メチル-2，4-ジクロロピリミジン、4，6-ジクロロ-2-メチルチオピリミジン、2-エトキシ-4，6-ジクロロピリミジン及びジフルオロモノクロロピリミジン等のポリハロゲノピリミジン系化合物を具体例として挙げる事ができる。

【0015】

30

本発明で用いられる分子中にアミノ基を1個以上有し、更にカルボキシル基を1個以上有していても良い親水性化合物としての具体例を挙げると次の様な化合物を挙げることができ、このような化合物を単独で或いは混合物として用いる事が出来る。

【0016】

D-アラニン、β-アラニン、D-グルタミン酸、L-グルタミン酸、グリシルグリシン、L-アスパラギン酸、D-アスパラギン酸、γ-アミノ酪酸、L-アルギニン、L-シスチン、L-ロイシン、尿素、チオ尿素等である。要は分子中にアミノ基を複数個有するか、或いはカルボキシル基を有する場合は、アミノ基を1個以上有している化合物であり、これらの具体例に制約されるものではない。

【0017】

40

この親水性化合物としては、ポリアリルアミン系化合物を用いることが出来るが、ポリアリルアミン系化合物としては、一級アミンを主成分とする機能性カチオンポリマー、或いはジアリル系アミンをベースとした機能性カチオンポリマーの単独或いは混合物を用いる事ができる。具体例を挙げると、日東紡が生産販売しているPAA-SA、PAA-01、PAA-03、PAA-05、PAA-1112CL、PAS-M-1等を挙げる事ができる。

【0018】

本発明で必要に応じて使用される助剤としては、密閉型チーズ染色機でよく用いられる脱気剤、乳化剤、分散剤、酸結合剤、無水ボウ硝等の公知の化合物が使用可能である。

【実施例】

50

【0019】

以下実施例によって本発明を詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に制約されるものではない。なお、例中、部及び％は重量部及び重量％を意味する。

【0020】

実施例1

30／一綿100％糸1kgをチーズ巻きにしたものを、容量12Lの試験用チーズ染色機にセットして、下晒し処理を行った後、糸を染色機から出して染色機は空の状態にした。

空の状態の染色機中に5kgの水を加え、循環しながらL-グルタミン酸ソーダ水和物を28％owf、トリクロロピリミジン4％owf、非イオン界面活性剤4％owf及びソーダ灰25％owfを投入して60℃に昇温、20分間保温してグルタミン酸ソーダとトリクロロピリミジンを反応させ、ブルー色となった反応液を室温まで冷却する。

次いでALBEGAL FFA（CIBA社製、脱気剤）1％owfを加えて攪拌した後、前記下晒し後の綿糸をチーズ染色機にセットして、10Lの液量に調整する。その時の液温は35～40℃になる様に調整する。無水ボウ硝100g/Lを5分置きに少しずつ投入して、その後、1℃/分の昇温速度で98℃まで昇温する。98℃で90分間保温して、ブルーの液色が完全に無色になるまで反応を続ける。反応が完了すると排水して水洗、酢酸にてPHが約7となる様に中和して水洗、60℃5分間の湯洗いをを行い、水洗して脱水、乾燥して仕上げた。

【0021】

比較例

30／一綿100％糸1kgをチーズ巻きにしたものを、容量12Lの試験用チーズ染色機にセットして、下晒し処理を行ったものを脱水、乾燥処理を行った。

【0022】

実施例2

30／一綿100％糸1kgをチーズ巻きにしたものを、容量12Lの試験用チーズ染色機にセットして、下晒し処理を行った後、糸を染色機から出して染色機は空の状態にした。

空の状態の染色機中に5kgの水を加え、循環しながらウレア33％owf、トリクロロピリミジン3.5％owf、非イオン界面活性剤3.5％owf及びソーダ灰25％owfを投入して60℃に昇温、20分間保温してウレアとトリクロロピリミジンを反応させ、白濁した反応液を室温まで冷却する。

次いでALBEGAL FFA（CIBA社製、脱気剤）1％owfを加えて攪拌した後、前記下晒し後の綿糸をチーズ染色機にセットして、10Lの液量に調整する。その時の液温は35～40℃になる様に調整する。無水ボウ硝100g/Lを5分置きに少しずつ投入して、その後、1℃/分の昇温速度で98℃まで昇温する。98℃で90分間保温して、白濁液が完全に無色になるまで反応を続ける。反応が完了すると排水して水洗、酢酸にてPHが約7となる様に中和して水洗、60℃5分間の湯洗いをを行い、水洗して脱水、乾燥して仕上げた。

【0023】

実施例3

30／一綿100％糸1kgをチーズ巻きにしたものを、容量12Lの試験用チーズ染色機にセットして、下晒し処理を行った後、糸を染色機から出して染色機は空の状態にした。

空の状態の染色機中に5kgの水を加え、循環しながらL-グルタミン酸ソーダ水和物を24％owf、トリクロロピリミジン4％owf、非イオン界面活性剤4％owf及びソーダ灰25％owfを投入して60℃に昇温、20分間保温してグルタミン酸ソーダとトリクロロピリミジンを反応させ、ブルー色となった反応液を室温まで冷却する。

次いでALBEGAL FFA（CIBA社製、脱気剤）1％owfを加えて攪拌した後、前記下晒し後の綿糸をチーズ染色機にセットして、10Lの液量に調整する。その時

の液温は35～40℃になる様に調整する。無水ボウ硝100g/Lを5分置きに少しずつ投入して、その後、1℃/分の昇温速度で98℃まで昇温する。98℃で90分間保温して、ブルーの液色が完全に無色になるまで反応を続ける。反応が完了すると排水して水洗、酢酸にてPHが約7となる様に中和して水洗、60℃5分間の湯洗いをを行い、水洗して脱水、乾燥して仕上げた。

【0024】

(1) 湿潤発熱テスト：

実施例の加工糸3点及び比較例として未加工糸を平編状の筒編に編み上げて、その筒編生地を105℃で2時間乾燥させた。

更にシリカゲルを入れたデシケーター内に15時間入れて低湿度状態に保った。この生地を30℃90%RHの中で60分間温度変化を測定した。その時の加工生地3点と未加工生地との温度差の最大値を湿潤発熱性の評価尺度とした。

その結果、実施例1の場合は、8～10分後に温度差が2～3℃現れた。

実施例2の場合は、同様に1～2℃、実施例3の場合は、3～6分後に2～3℃の温度差が現れ、湿潤発熱性が優れていることを証明した。

(2) 洗濯耐久性テスト：

JIS L0217 103法に準拠して20回洗濯後のサンプルに付き湿潤発熱性を評価した。その結果は、(1)の評価結果がそのまま維持されていることが分かり、洗濯耐久性が優れていることを証明した。

(3) 着用快適性試験：

モニターによって上記2種類のサンプル4点について1)肌触り感、2)なめらかさ、3)しなやかさ、4)さらっとした感じ、5)蒸れ感、について洗濯を20回繰返したあとの着用官能試験を行った結果、本発明加工品がいずれにおいても最も優れていた。

10

20

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D06M 13/00-15/715