(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3757446号
(P3757446)
(45)発行日　平成18年3月22日(2006.3.22)　(24)登録日　平成18年1月13日(2006.1.13)

(51)Int.Cl.　F I
D06M 13/184 (2006.01)　D06M 13/184
D06M 101/12 (2006.01)　D06M 101:12
D06M 101/34 (2006.01)　D06M 101:34

請求項の数 4　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平7-267137
(22)出願日　平成7年10月16日(1995.10.16)
(65)公開番号　特開平9-111655
(43)公開日　平成9年4月28日(1997.4.28)
審査請求日　平成14年2月5日(2002.2.5)

(73)特許権者　000003159
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　奥谷　真一
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　天野　慈朗
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

審査官　佐野　健治

最終頁に続く

(54)【発明の名称】耐黄変性ポリアミド系繊維構造物の製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリアミド系繊維構造物を、酸無水物と界面活性剤を含有する水性媒体で処理することを特徴とする耐黄変性ポリアミド系繊維構造物の製造方法。
【請求項２】
該水性媒体で処理する程度が、バニリンによる黄変程度が、△ＹＩ＜５以下になるまでである請求項１記載の耐黄変性ポリアミド系繊維構造物の製造方法。
【請求項３】
該水性媒体で処理する程度が、黒染色による発色程度△Ｌの絶対値が２以下になるまでである請求項１記載の耐黄変性ポリアミド系繊維構造物の製造方法。
【請求項４】
該界面活性剤が、アニオン系界面活性剤である請求項１記載の耐黄変性ポリアミド系繊維構造物の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、耐黄変性に優れたポリアミド系繊維構造物の製造方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
ポリアミド系繊維構造物は、大気中の酸化窒素化合物、ダンボール中に含まれるリグニン

の分解物であるバニリン、包装剤等に含まれるＢＨＴ等により黄変するという欠点を有しており、これには、繊維の分子構造末端のアミノ基が関与しているといわれている。

【０００３】

従来より、ポリアミド系繊維構造物に耐黄変性を付与する方法として、さまざまな提案がなされている。

【０００４】

例えば、紡糸時に酸無水物を混ぜて、アミノ基量を減少させる方法が特開平１－２２９８１０号公報に開示されているが、紡糸性が不良になったり、染色性が低下してしまうといった問題点があった。

【０００５】

また、特開平４－２７２２７０号公報に開示されているように、ポリアミド系繊維を、アシル化剤を含む溶液で処理し、アミノ基を共有結合で封鎖する方法が提案されている。この方法は、耐黄変性に優れてはいるが、水性媒体では、酸無水物を多量に用いないと耐黄変性が不十分であるといった問題点や、染色性に影響しない程度にアミノ基を封鎖することが難しく、発色性が低いといった問題点があった。

【０００６】

さらにまた、特公昭５５－４７１５０号公報に開示されているように、ポリアミド系繊維を、スルホン酸基あるいは硫酸エステル基からなるアニオン系化合物で処理し、アミノ基をイオン的にブロックする方法が知られているが、処理方法によっては耐黄変性が必ずしも十分でなく、また耐久性に欠けるといった問題点があった。

【０００７】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記のような従来技術の欠点を解消し、均一な耐黄変性に優れ、かつ染色性良好なポリアミド系繊維構造物を安定して製造する方法を提供せんとするものである。

【０００８】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記目的を達するため、次の構成を有する。すなわち、本発明の耐黄変性ポリアミド系繊維構造物の製造方法は、ポリアミド系繊維構造物を、酸無水物と界面活性剤を含有する水性媒体で処理することを特徴とするものである。

【０００９】

【発明の実施の形態】

本発明は、均一な耐黄変性をポリアミド系繊維に付与する方法について、先に酸無水物のガス雰囲気、つまり気相中で反応させる方法を提案したが、この方法では反応ムラが発生するという欠点があり、かかる反応ムラを制御する方法について、鋭意検討したところ、該酸無水物を界面活性剤と共存させた系で反応させると、意外にも水性媒体中で、均一反応を進行させることができることを究明したものである。

【００１０】

本発明でいうポリアミド系繊維構造物とは、ナイロン６、ナイロン６６、ナイロン１２、羊毛、絹等のアミド結合を有する繊維、または該繊維と他の繊維との交繊または混紡品からなる構造物であり、織物、編物、不織布、フィラメント、ステープル等いかなる形態のものであってもよい。

【００１１】

本発明でいう酸無水物とは、２つの酸が脱水縮合したもの、２価以上の酸が分子内で脱水縮合したものを指し、具体例として、無水酢酸、無水マレイン酸、無水こはく酸、無水吉草酸、無水グルタル酸、無水安息香酸、無水フタル酸、無水ヘキサン酸、無水ナフタル酸、トリフルオロ無水酢酸等が挙げられるが、汎用性並びに安全性が高い点から無水酢酸や無水マレイン酸を用いることが好ましい。本発明でいう界面活性剤は、分子内に親水基と疎水基を有するものであり、

アニオン系、カチオン系、非イオン系、両性のいずれでも用いることができ、単独または２種以上混合してもよい。中でもアニオン系界面活性剤を用いた場合は、耐黄変防止性が

特に優れる点で好ましい。

【００１２】

アニオン系界面活性剤の具体例としては、ラウリル硫酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム、オレイン酸ナトリウム、デオキシコール酸ナトリウム、ラウリルエーテル硫酸エステルナトリウムや、硫酸化油、ドデシルスルホン酸ナトリウム、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、スルホコハク酸ジ－２－エチルヘキシルエステルナトリウム、ラウリルアルコールリン酸エステル等が挙げられる。

【００１３】

カチオン系界面活性剤の具体例としては、ジヒドロキシエチルステアリルアミン、トリエタノールアミンモノステアレート、ステアラミドエチルジエチルアミン、セチルトリメチルアンモニウムブロマイド、ドデシルピリジニウムクロライド等が挙げられる。

【００１４】

非イオン系界面活性剤の具体例としては、オクチルグルコシド、オクチルチオグルコシド、ヘプチルチオグルコシド、ポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンソルビトールエステル等が挙げられる。

【００１５】

両性界面活性剤の具体例としては、３－［（コールアミドプロピル）ジメチルアンモニオ］－１－プロパンスルホン酸、パルミトレイルリゾレシイン等が挙げられる。

【００１６】

本発明は、ポリアミド系繊維構造物を上記した酸無水物と界面活性剤を含有する、つまり両者の共存する水性媒体中で処理するところに特徴を有する。

【００１７】

本発明でいう水性媒体とは、水を５０％以上含有する媒体であることを意味するものである。酸無水物と界面活性剤の含有量は、特に制限はないが、一般的に繊維１ｇに対して、酸無水物と界面活性剤の各々が、０．１重量％以上含有されていればよい。また、酸無水物と界面活性剤との割合については、特に制限はないが、処理効果を得るためには、酸無水物１に対して、界面活性剤が０．１以上の比であればよい。要するに、本発明は、酸無水物と界面活性剤とを共存させた系でポリアミド系繊維を処理すればよい。

【００１８】

処理方法は、浴中浸漬法、パディング法、コーティング法、スプレー法、プリント加工法等公知の手法が適用でき、染色の前、間、後のいずれの時期に行ってもよい。

【００１９】

酸無水物と界面活性剤の添加、共存させる方法は、特に制限はないが、処理効果を効果的に得るために、ポリアミド系繊維構造物を含有した水性媒体中に、界面活性剤と酸無水物を同時または逐次添加する方法や、あらかじめ界面活性剤とポリアミド系繊維構造物を含有した水性媒体中に酸無水物を添加する方法が好ましい。処理温度は、特に制限はないが、反応速度を高める点から、６０℃以上が好ましい。処理時間は、特に制限はないが、処理効果を効果的に得る点から、酸無水物と界面活性剤を添加後、少なくとも１分以上処理することが好ましい。この処理の程度を適確に示すには、被処理ポリアミド系繊維構造物の耐黄変性が、後述する多光源分光測色計を用いて測定される、△ＹＩが５以下、さらに好ましくは３以下となるまで、処理するのが好ましい。さらに別の指標で処理の程度を示すなら、被処理ポリアミド系繊維構造物の染色性への影響として、後述する多光源分光測色計を用いて測定される、黒染色における発色程度△Ｌの絶対値が２以下、さらに好ましくは１以下となるまで処理するのがよい。

【００２０】

かかる方法によって得られるポリアミド系繊維構造物は、均一性に優れた耐黄変性を有すると共に染色性にほとんど影響を与えないという効果を実現するものである。

【００２１】

【実施例】

以下、実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、本実施例中の特性値は次のようにして測定されたものである。

【００２２】

黄変度ＹＩ値は、多光源分光測色計（スガ試験機株式会社製）を使用し、Ｃ光源、視野２°で測定した。

【００２３】

また、染色性への影響をみる尺度としての発色性（Ｌ値）についても同測定機を使用した。

【００２４】

（黄変程度△ＹＩの測定）

１．布帛のＹＩ値を、上述の多光源分光測色計を使用して測定する（ＹＩ１）。

【００２５】

２．布帛を０．５重量％バニリン／エタノール溶液に布帛を浸漬し、ろ紙にはさんで余剰液を吸い取り、風乾後、１５０℃×４分間の熱処理を行った。

【００２６】

３．熱処理後のＹＩ値を、上述と同様にして測定する（ＹＩ２）。

【００２７】

４．（ＹＩ２）－（ＹＩ１）の値を、△ＹＩとした。△ＹＩ値が小さいほど耐黄変性に優れていることを示す。

【００２８】

（発色程度（△Ｌ値）の測定）

１．本発明による処理を行った布帛を、後述する条件で黒染色し、Ｌ値を、多光源分光測色計（スガ試験機株式会社製）を使用して測定する（Ｌ１）。

【００２９】

２．本発明による処理を行っていない、同じ繊維構造物（布帛）を、１と同条件で黒染色し、Ｌ値を、上述と同様にして測定した（Ｌ２）。

【００３０】

３．（Ｌ１）－（Ｌ２）の値を△Ｌとした。△Ｌの絶対値が小さいほど染色性への影響が少ないことを示す。

【００３１】

なお、黒染色条件は以下の通りである。

【００３２】

染料：ＫＡＹＡＮＯＬ　ＭＩＬＬ　ＢＬＡＣＫ　ＴＲＬ
濃度：５％ｏｗｆ
浴比：１：２０
温度×時間：９８℃×６０分
ＰＨ：４

実施例１

精錬を行ったナイロン６編物（目付：１２０ｇ／m^2）１ｇを、９０℃の熱水１００ｇに入れ、ラウリル硫酸ナトリウム０．１ｇと無水酢酸０．１ｇを添加後、５分間処理を行った。

【００３３】

水洗後、該布帛の黄変程度△ＹＩは２．５と耐黄変性に優れ、また発色程度△Ｌは０．２であり、染色性への影響はほとんどなかった。

【００３４】

実施例２

ピンク色に染色を行ったナイロン６編物（目付：１００ｇ／m^2）１ｇを、９０℃の熱水１００ｇに入れ、イオネットＤ－７０（三洋化成工業株式会社製；アニオン、非イオン系界面活性剤）０．１ｇと無水酢酸０．１ｇを添加後、５分間処理を行った。水洗後、該布帛の黄変程度△ＹＩは２．６と耐黄変性に優れ、また発色程度△Ｌは０．２であり、染色

性への影響はほとんどなかった。

【００３５】

実施例３

精錬を行ったナイロン６織物（目付：７０ｇ／m^2）１ｇを、イオネットＤ－７０（三洋化成工業株式会社製；アニオン、非イオン界面活性剤）０．１ｇを含有する、８０℃の熱水１００ｇに入れ、無水酢酸０．１ｇを入れて、１０分間処理を行った。

【００３６】

水洗後、該布帛の黄変程度△ＹＩは２．８と耐黄変性に優れ、また発色程度△Ｌは０．２であり、染色性への影響はほとんどなかった。

【００３７】

実施例４～５

ポリアミド系繊維構造物の種類を変えたこと以外は、実施例１と同様に行った。結果を表１に示す。いずれも、耐黄変性に優れると共に、染色性への影響はほとんどなかった。

【００３８】

【表１】

	ポリアミド系繊維構造物	△ＹＩ	△Ｌ
実施例４	ナイロン６６織物	１．０	０．５
実施例５	ナイロン６／ポリウレタン混繊物	２．４	０．３

実施例６～８

酸無水物の種類を変えたこと以外は、実施例１と同様に行った。結果を表２に示す。いずれも、耐黄変性に優れると共に、染色性への影響はほとんどなかった。

【００３９】

【表２】

	酸無水物種	△ＹＩ	△Ｌ
実施例６	無水マレイン酸	２．８	０．２
実施例７	無水こはく酸	２．９	０．２
実施例８	無水フタル酸	３．２	０．２

実施例９～１３

界面活性剤の種類を変えたこと以外は、実施例１と同様に行った。結果を表３に示す。いずれも、耐黄変性に優れると共に、染色性への影響はほとんどなかった。

【００４０】

【表３】

	界面活性剤種	△ＹＩ	△Ｌ
実施例９	ドデシル硫酸ナトリウム	２．６	０．２
実施例１０	硫酸化油	２．３	０．３
実施例１１	ｼﾞﾋﾄﾞﾛｷｼｴﾁﾙｽﾃｱﾘﾙｱﾐﾝ	３．７	０．２
実施例１２	ﾎﾟﾘｵｷｼｴﾁﾚﾝﾉﾆﾙﾌｪﾆﾙｴｰﾃﾙ	３．６	０．２
実施例１３	パルミトレイルリゾレシチン	３．８	０．２

実施例１４～１８
酸無水物と界面活性剤の水性媒体中での含有量を変えたこと以外は、実施例１と同様に行った。結果を表４に示す。いずれも、耐黄変性に優れると共に、染色性への影響はほとんどなかった。

【００４１】
【表４】

	酸無水物量	界面活性剤量	△ＹＩ	△Ｌ
実施例１４	０．０５ｇ	０．０５ｇ	２．９	０．２
実施例１５	０．１ｇ	０．０５ｇ	２．６	０．２
実施例１６	０．１ｇ	０．２ｇ	２．２	０．２
実施例１７	０．２ｇ	０．２ｇ	１．０	０．５
実施例１８	１．０ｇ	１．０ｇ	０．６	０．６

比較例１
界面活性剤を添加しなかったこと以外は実施例１と同様に行った。

【００４２】
水洗後、該布帛の黄変程度△ＹＩは２２と、耐黄変性は不十分であった。

【００４３】
比較例２
酸無水物を添加しなかったこと以外は実施例１と同様に行った。

【００４４】
水洗後、該布帛の黄変程度△ＹＩは１１であり、耐黄変性は不十分であった。

【００４５】
比較例３
酸無水物と界面活性剤を添加しなかったこと以外は実施例１と同様に行った。水洗後、該布帛の黄変程度△ＹＩは２４であった。

【００４６】
比較例４
精錬を行ったナイロン６編物（目付：１００ｇ／m^2）１ｇを、８０℃の熱水１００ｇに入れ、無水酢酸１ｇを入れて、１０分間処理を行った。
【００４７】
水洗後、該布帛の黄変程度△ＹＩは３．８であったが、発色程度△Ｌは２．５であり、染色性が低下していた。
【００４８】
【発明の効果】
本発明によって得られるポリアミド系繊維構造物は耐黄変性に優れるとともに、染色性にほとんど影響を与えないものであり、さらにまた、少量の酸無水物を用いても、高い処理効果が得られる点でも、その実用的意義は大きい。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平０４－２７２２７０（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－１５２４６６（ＪＰ，Ａ）
特公昭５５－０４７１５０（ＪＰ，Ｂ１）
特開平０８－０６０５４１（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
D06M 13/184-13/217
D06M101:12
D06M101:34