

明 細 書

発明の名称：プロテオグリカン結合繊維製品及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、プロテオグリカンが共有結合した繊維を含むプロテオグリカン共有結合繊維製品及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] プロテオグリカンは、コアタンパクとそれに結合するグリコサミノグリカン（ムコ多糖）から構成される複合糖質である。プロテオグリカンは、細胞表面及び細胞外マトリックスの主な構成要素であり、皮膚組織、軟骨組織、骨組織、血管組織等に存在する。プロテオグリカンは、保湿作用や抗炎症作用を有することが知られている。

[0003] 一方で、ハンカチ、タオル、衣類等の繊維製品に対する消費者の嗜好は多様化しており、それに対応すべく様々な機能が付加され、また改良された繊維製品が提案され、開発されている。例えば、繊維の吸水性を増加させることや繊維の帯電を防止することを期待して、プロテオグリカンや他の植物抽出物を繊維に固着させることが提案されている（特許文献1）。

[0004] 特許文献1には、平均分子量2000～6000の低分子量の加水分解タンパク質、平均分子量10,000～80,000の高分子量の加水分解タンパク質、及び架橋剤と機能性物質とを含有する加工液に繊維を浸漬させ、余分な加工液を搾り取った後に、水分を乾燥させ、その後に熱処理を加えてバインダーを硬化させる手法で改質した繊維製品を製造することが開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第3038202号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、特許文献1で提案されるような従来技術によって得られる繊維製品は、バインダーを用いて機能性物質を繊維に付着させているため、肌触りが硬く、ゴワゴワ、ザラザラとした質感があり、使い心地が十分満足できるものでない。また、従来技術によって得られる繊維製品は、洗浄を繰り返すことにより、機能性物質が繊維から剥離するため、改良された品質の低下、耐久性の低下が生じる恐れがある。

[0007] このような現状を受け、本発明は、滑らかな手触りと優れた柔軟性を備え、且つ、耐久性に優れた機能性繊維製品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記のような課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特許文献1に開示されるような架橋剤及び加水分解タンパク質を利用しプロテオグリカンなどの機能性物質を繊維に付着させるのではなく、プロテオグリカンを繊維に直接結合させる、つまりプロテオグリカンを繊維に共有結合させることより、滑らかな手触りと優れた柔軟性を備え、かつ耐久性に優れた機能性繊維製品が得られることを見出した。本発明者等は、このような知見に基づいて更なる検討及び改良を重ね、本発明を完成するに至った。

[0009] 以下に代表的な本発明を例示する。

項1. プロテオグリカンが共有結合した繊維を含む、プロテオグリカン結合繊維製品。

項2. プロテオグリカンが直接的に共有結合した繊維を含む、プロテオグリカン結合繊維製品。

項3. 繊維がセルロース系繊維である、項1又は2に記載のプロテオグリカン結合繊維製品。

項4. 共有結合が、以下の(a)と(b)：

(a) プロテオグリカンのコアタンパク質のアミノ基；

(b) セルロース系繊維を構成するグルコースの少なくとも一つが非環式グルコースであって、当該非環式グルコースのアルデヒド基；

とが反応して形成される共有結合である、項2又は3に記載のプロテオグリ

カン結合繊維製品。

項 5. プロテオグリカンがアグリカンである、項 1～4 のいずれかに記載のプロテオグリカン結合繊維製品。

項 6. プロテオグリカンを繊維に共有結合させる工程を含む、プロテオグリカン結合繊維製品の製造方法。

項 7. プロテオグリカンを繊維に共有結合させる工程が、以下のサブ工程

(1) 及び (2) :

(1) セルロース系繊維を酸化剤で処理して、セルロース繊維を構成するグルコースを非環式化してアルデヒド基を形成する工程 ; 及び

(2) 工程 (1) で得られたアルデヒド基を有するセルロース系繊維とプロテオグリカンとを還元剤の存在下で反応させる工程 ;

を含む、項 6 に記載の方法。

項 8.

サブ工程 (2) で得られたプロテオグリカン結合繊維製品のプロテオグリカンと異なるプロテオグリカンとを結合させることを一回以上繰り返す工程を更に含む、項 7 に記載の方法。

発明の効果

[0010] 本発明のプロテオグリカン結合繊維製品は、滑らかな手触りと優れた柔軟性を備え、更に、使用や洗浄を繰り返してもそのような使用感が低下し難い優れた耐久性を備える。本発明のプロテオグリカン結合繊維製品は、プロテオグリカンに起因する保湿作用を奏することができ、肌に潤いを与えることができる。また本発明の製造方法は、効率的に優れた使用感と耐久性を備えた繊維製品を製造することを可能にする。

発明を実施するための形態

[0011] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0012] 本発明は、プロテオグリカンが共有結合した繊維を含む、プロテオグリカン結合繊維製品を提供する。

[0013] プロテオグリカンとは、コアタンパク質に、1 又は複数のグリコサミノグ

リカン鎖が共有結合している分子の総称である。本発明に使用されるプロテオグリカンに結合するグリコサミノグリカンは、例えば、コンドロイチン硫酸、デルマトン硫酸、ヘパラン硫酸及びケタラン硫酸である。

[0014] プロテオグリカンは、コアタンパク質に結合するグリコサミノグリカンの種類により、コンドロイチン硫酸プロテオグリカン、デルマトン硫酸プロテオグリカン、ヘパラン硫酸プロテオグリカン、又はケタラン硫酸プロテオグリカン等に分類される。本発明に使用されるプロテオグリカンは、これらのいずれであってもよい。また、プロテオグリカンはその由来や機能に基づいて次のようにも分類される：アグリカン、バーシカン、ニューロカン、プレビカン、デコリン、ビグリカン、セルグリシン、フィブロモデュリン、パールカン、シンデカン、グリピカン、ルミカン、ケラトカン。本発明にはこれらのいずれを用いることも可能であるが、好ましくはコンドロイチン硫酸プロテオグリカンであり、より好ましくはアグリカンである。

[0015] 本発明に使用されるプロテオグリカンの由来についても、特に制限されることなく、ヒト、ウシ、ブタ等の哺乳類；ニワトリ等の鳥類；サメ、サケ等の魚類；カニ、エビ等の甲殻類；更にはクラゲ等の刺胞動物等のいずれの動物の由来であってもよい。これらの由来の中でも、入手の容易性、保湿性、及び繊維に結合した場合に手触りを滑らかにするといった観点から好ましくはブタ等の哺乳類及びサケ等の魚類由来のプロテオグリカンであり、更に好ましくは魚類由来のプロテオグリカンであり、特に好ましくはサケ由来のプロテオグリカンであり、最も好ましくはサケ鼻軟骨由来のプロテオグリカンである。

[0016] 本発明に使用されるプロテオグリカンの分子量については、特に制限されるものではなく、適宜設定される。好ましいプロテオグリカンの分子量は、数万～300万、好ましくは数十万～百万であり、より好ましくは40～50万である。

[0017] 本発明における繊維とは、繊維製品の構成要素であり、プロテオグリカンと共有結合することができる限り、特に制限されることなく、繊維製品の種

類や用途に応じて、各種の繊維から適宜選択して使用することができる。本発明で使用される繊維は、天然繊維であっても化学繊維（人造繊維）であってもよい。

[0018] 本発明で使用することができる天然繊維としては植物繊維、動物繊維、及び鉱物繊維を挙げることができ、化学繊維としては、無機繊維、再生繊維、半合成繊維、及び合成繊維を挙げることができる。植物繊維としては、綿、カポック、麻、ヤシ繊維、い草、麦わら等を挙げることができる。動物繊維としては、絹、羊毛、山羊毛、カシミヤ、モヘア、ラマ毛、馬毛、牛毛、羽毛繊維、及びくも絹等を挙げることができる。再生繊維としては、レーヨン、ポリノジック、キュプラ並びにキチン及び／又はキトサンを含む繊維等を挙げることができる。半合成繊維としては、アセテート、トリアセテート、プロミックス等を挙げることができる。合成繊維としては、ナイロン、ポリエステル、アクリル、ポリ塩化ビニル、ビニロン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ビニリデン、ポリエチレン、ポリクラール等を挙げることができる。

[0019] プロテオグリカンを共有結合させ易いという観点から好ましい繊維は、プロテオグリカンのアミノ基又はカルボキシル基と反応して直接結合することができる官能基を有する繊維である。このような観点から好ましい繊維は、セルロースを原料とするセルロース系繊維であり、具体的には、植物繊維；レーヨン、ポリノジック、キュプラ、並びにキチン及び／又はキトサンが配合された繊維等の再生繊維；ナイロン、ポリエステル、アクリル、ポリ塩化ビニル、ビニロン、ポリプロピレン、ポリウレタン、ビニリデン、ポリエチレン、ポリクラール等の合成繊維と木綿等の植物繊維との混紡糸を挙げることができる。より好ましくはキチン及び／又はキトサンが配合された繊維並びに木綿を含む繊維である。

[0020] 本発明で使用される繊維の形態は、プロテオグリカンと共有結合可能である限り特に制限されない。例えば、原糸、糸、紐類、織物、編物、レース、フェルト、不織布、立毛布、皮革及び毛皮等の一次加工形態、並びにこれら

を更に加工した二次加工品の形態を挙げることができる。二次加工品としては、例えば、ハンカチーフ、タオル、布巾、ガーゼ、マスク、手袋、鍋つかみ、スカーフ、ショール、マフラー、コート、着物スーツ、ユニフォーム、セーター、スカート、スラックス、カーディガン、スポーツウェア、ドレスシャツ、パジャマ、ショーツ、ランジェリー、パンツ、ブラジャー、ストッキング、ソックス、スリッパ、布団側地、シーツ、布団カバー、枕カバー、毛布、手袋、ネクタイ等を挙げることができる。本発明において繊維製品には上記の一次加工品と二次加工品が含まれる。

[0021] プロテオグリカン結合繊維におけるプロテオグリカンの結合割合は、それを含むプロテオグリカン結合繊維製品が滑らか且つ柔軟な風合いと優れた耐久性を付与することが可能である限り、特に制限されるものではない。例えば、プロテオグリカンは、ガーゼ1平方センチメートル当たりの繊維に0.1～15 μ g結合してすることができ、繊維に十分な滑らかさと柔軟性を付与するという観点から、好ましくは1～10 μ g、より好ましくは5～8 μ gである。

[0022] 繊維とプロテオグリカンとの共有結合は、使用される繊維及びプロテオグリカンの種類に応じて、公知の方法を適宜選択して実施することができる。プロテオグリカンが結合することにより、繊維製品に優れた風合いと耐久性が付与できる限り、共有結合の態様は特に制限されないが、好ましくは架橋剤やリンカーを介さずにプロテオグリカンと繊維とを直接的に結合する共有結合である。架橋剤やリンカーを用いないことにより、より滑らかな且つ柔らかな手触りを繊維製品に付与することが可能となり、更に耐久性も優れた繊維製品を得ることができる。

[0023] プロテオグリカンは、そのコアタンパク質の末端にアミノ基とカルボキシル基を有し、また糖鎖上にカルボキシル基を有する。そこで、これらの基のいずれかと反応して結合することが可能な官能基を繊維に設けることにより、プロテオグリカンと繊維とを結合させることができる。繊維が本来的にアミノ基又はカルボキシル基と反応可能な官能基を有している場合は、それら

を利用して結合させることも可能である。繊維上に官能基を形成することは、当該技術分野に公知の方法を適宜選択して実施することができる。

[0024] 例えば、繊維がセルロース系繊維である場合、セルロース系繊維とプロテオグリカンとの直接的な共有結合は、セルロース繊維を構成する任意のグルコースを開環させることによってアルデヒド基を形成し、このアルデヒド基とプロテオグリカンが有するアミノ基とを縮合反応させることによって好適に形成することが可能である。このような様式で共有結合を形成する場合、プロテオグリカンに存在するいずれのアミノ基を利用しても良いが、結合形成の容易性の観点から、プロテオグリカンのコアタンパク質のN末端に存在するアミノ基を用いることが好ましい。

[0025] このように、セルロース系繊維とプロテオグリカンとの間の共有結合は、好ましくは、(a) プロテオグリカンのコアタンパク質のアミノ基と (b) セルロース系繊維を構成するグルコースの少なくとも一つが非環式グルコースであって、当該非環式グルコースのアルデヒド基とが反応して形成される共有結合である。尚、非環式グルコースとは、グルコースのピラノース環が開環した状態のグルコースである。

[0026] セルロース系繊維を構成するグルコースを開環してアルデヒド基を形成することは、当該技術分野に公知の手法を適宜選択して実施することができるが、好ましくは酸化剤を用いて実施される。使用される酸化剤としては、ピラノース環を開環することでアルデヒド基を形成することが可能である限り特に制限されず、公知の酸化剤を適宜選択して使用することができ、例えば、過塩素酸及びその金属塩、過ヨウ素酸及びその金属塩、過マンガン酸カリウム、二酸化マンガン、クロム酸及びクロム酸塩 (PCC、PCD等)、四酸化オスニウム、硝酸セリウム等を挙げることができる。金属塩とは、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩である。好ましい酸化剤は、過ヨウ素酸、過ヨウ素酸塩 (例えば、過ヨウ素酸ナトリウム及び過ヨウ素酸カリウム等) である。

[0027] セルロース系繊維を構成するグルコースのピラノース環を開環させるため

の処理は、繊維の損傷が生じない程度の反応条件で実施することが好ましく、例えば、セルロース繊維又はセルロース繊維製品を、酸化剤（例えば、過ヨウ素酸）を含む溶液中に浸漬し、0.15～20時間程度反応させることで実施することができる。反応時間が短すぎると反応が不十分となる恐れがある。また、反応時間が長すぎると繊維が酸化剤で損傷する恐れがある。ここで使用する溶液中の酸化剤の濃度は、特に制限されないが、例えば、0.01～0.2M、好ましくは0.05～0.1Mとすることができる。また、酸化剤による開環反応は、通常0～50℃、好ましくは20～30℃で行われる。酸化剤を溶解する溶媒は、特に制限されないが、通常水が用いられる。

[0028] セルロースを構成するグルコースのピラノース環の開環は、セルロース繊維を水溶液中に浸漬し、化学平衡によって行うことも可能である。化学平衡を利用して開環させる場合、例えば、セルロースを室温程度の水溶液に数時間浸漬して実施することができる。

[0029] セルロース系繊維に結合するプロテオグリカンの割合は、酸化剤での処理条件を変化させることで調整することができる。例えば、長時間又は高温で反応をさせることにより、セルロース系繊維を構成するより多くのグルコース残基を開環させることができるため、より多くのプロテオグリカンに結合させることができる。一方で、多くのグルコース残基を開環すると繊維が脆くなると考えられる。よって、これらの点に留意して目的とする繊維の性質に適した反応時間及び酸化剤の濃度等の条件が適宜選択される。

[0030] セルロースの構成単位であるグルコースが有するアルデヒド基とプロテオグリカンが有するアミノ基との結合反応は、当該技術分野に公知の手法を任意に選択して実施することが可能であるが、好ましくは、還元剤の存在下で実施される。ここで使用される還元剤としては、アルデヒド基とアミノ基とを結合させることが可能である限り特に制限されないが、例えば、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、水素化アルミニウムリチウム、水素化ビス（2-メトキシエトキシ）アルミニウムリチウム、水素化トリ t e

rt-トキシアルミニウムリチウム、水素化シアンホウ素ナトリウム、水素化硼素ナトリウム、水素化シアノ硼素ナトリウム、水素化トリアセチルオキシ硼素ナトリウム等の水素化還元剤又はこれらの水素化還元剤の混合物、パラジウム-黒、パラジウム-炭素、酸化白金、白金黒、ラネーニッケル等の接触水素還元剤等を挙げることができる。

[0031] 還元剤の存在下でのプロテオグリカンとアルデヒド基を有するセルロース繊維との結合反応は、セルロース繊維に損傷が生じない限り特に制限されず、例えば、還元剤が溶解した溶液中にプロテオグリカン及びアルデヒド基を有するセルロース繊維を浸漬し、1～4時間程度行うことができる。この際、反応を促進させるために、振盪してもよい。セルロース繊維を浸漬させる時間は、セルロース繊維に損傷を生じない限り1夜程度又はそれ以上とすることもできる。ここで使用する溶液中の還元剤の濃度は、例えば、0.01～1M、好ましくは0.1～0.5Mである。還元反応は、通常0～40℃で行うことができる。また、反応を行う溶媒は、特に制限されないが、通常は水を使用することができる。結合反応に使用するプロテオグリカンの濃度は、得られる製品に滑らかな手触り及び柔軟性を付与可能である限り特に制限されないが、例えば、0.1～1.5重量%とすることが可能である。

[0032] プロテオグリカン溶液に浸漬させた後、還元剤の溶液に浸漬させるといった、2段階で結合反応を実施することもできる。この場合、プロテオグリカン溶液におけるプロテオグリカンの濃度は、例えば、0.1～1.5重量%であり、浸漬時間は30分～4時間、反応温度は0～40℃とすることができる。また還元剤溶液における還元剤の濃度は上記と同様に0.01～1M、好ましくは0.1～0.5M、浸漬時間は1時間～4時間、温度は0～40℃とすることができる。この2段階で反応させる際のプロテオグリカン溶液及び還元剤溶液での浸漬時間は、繊維に損傷が生じない限り制限されず、例えば、1夜程度とすることもできる。

[0033] 本発明のプロテオグリカン結合繊維製品は、繊維製品上にプロテオグリカンの層が2層以上存在する構造を有していてもよい。上述の方法で得られる

プロテオグリカンが結合した繊維製品には、プロテオグリカンのコアタンパク質が有するカルボキシル基や水酸基が多数存在する。そこで、これらのカルボキシル基や水酸基を利用して、更にプロテオグリカンに結合させることにより、2層以上のプロテオグリカンが結合した繊維製品を製造することができる。例えば、プロテオグリカン層が2層以上結合した繊維製品は、繊維製品上に既に存在するプロテオグリカンが有するカルボキシル基（コアタンパク質のカルボキシル基又は糖鎖のカルボキシル基）と更に付加するプロテオグリカンのアミノ基とを連結することによって得ることができる。この連結は、アミノ酸の縮合反応として知られる一般的な方法（例えば、縮合剤の使用）で実施することができ、特に制限されない。

[0034] 例えば、上述のような手法によりプロテオグリカンに結合させた繊維製品（1層のプロテオグリカンが結合した繊維製品）をカルボジイミド化合物で処理し、プロテオグリカンに由来するカルボキシル基又はアルコール基を活性化させ、その後活性化したカルボキシル基又はアルコール基とプロテオグリカンに反応させることによりプロテオグリカンが2層以上結合した繊維製品を得ることができる。

[0035] このプロテオグリカン層上に更なるプロテオグリカンに結合させる作業は、所望の品質が得られるまで繰り返し実施することができる。このように、プロテオグリカン（PG）を繊維に結合させる処理を、1回以上（好ましくは、複数回）繰り返せばPGが何層にも結合した綿などの繊維製品が得られ、プロテオグリカンに1回結合させた場合より、さらに風合いが良くなり、且つ、肌に潤いを与える機能を効果的に発揮することができる。

[0036] プロテオグリカンの層を2層以上形成するために用いることができるカルボジイミド化合物は、特に限定されず、 $-N=C=N-$ の官能基を有する化合物であれば用いることができる。例えば、ジシクロカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩、ジイソプロピルカルボジイミド、などがあげられる。好ましくは、水溶性のもので、取扱がしやすいものである。

- [0037] さらに、カルボジイミド化合物を用いる反応の際には、触媒としてのHOBt（1-ヒドロキシベンゾトリアゾール）を用いることもできる。カルボジイミド化合物で活性化させる反応では、カルボジイミド化合物で繊維に結合したプロテオグリカンが活性化される反応条件であれば、特に限定されない。反応条件として、例えば、カルボジイミド化合物の濃度は0.01~0.2M、反応温度は0~40℃、反応時間は30分~60分とすることができる。
- [0038] このようにして作製されるプロテオグリカンが直接的に共有結合したセルロース系繊維を、溶液中から回収し、十分に洗浄して乾燥させて、プロテオグリカン結合繊維製品とすることができる。また、それに必要に応じて更なる加工を施してプロテオグリカン結合繊維製品とすることもできる。
- [0039] セルロース系繊維以外の繊維についても、同様に、公知の手法を適宜選択して、プロテオグリカンと結合させて、本発明のプロテオグリカン結合繊維製品を作製することができる。
- [0040] 繊維へのプロテオグリカンの結合は、例えば、次のようにして測定することが可能である。上述するような手法によりプロテオグリカンを結合させた繊維を水溶液中でコンドロイチナーゼを用いて処理し、繊維を回収した後水溶液中のウロン酸の量を測定する。水溶液中に遊離するウロン酸は、繊維に結合したプロテオグリカンに由来するため、ウロン酸の検出により、プロテオグリカンの繊維への結合を確認することができる。
- [0041] 本発明において、繊維には、プロテオグリカンによる繊維製品の風合いを改良する作用が妨げられないことを限度として、他の成分が結合していても良い。そのような他の成分としては、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、グリコーゲン、デキストリン、デキストラン、デキストラン硫酸、アルギン酸、キチン、及びキトサン等が挙げられる。
- [0042] 本発明のプロテオグリカン結合繊維製品とは、プロテオグリカンが結合した繊維を含む各種の繊維製品である。その具体的な例としては、糸、紐類、織物、編物、不織布、立毛布、皮革、毛皮等の他、これらが更に加工された

ハンカチーフ、タオル、布巾、ガーゼ、マスク、手袋、鍋つかみ、スカーフ、ショール、マフラー、ひざ掛け、コート、着物スーツ、ユニフォーム、シャツ、ブラウス、エプロン、かっぽう着、セーター、スカート、スラックス、カーディガン、スポーツウェア、ドレスシャツ、パジャマ、ショーツ、ランジェリー、パンツ、ブラジャー、ストッキング、ソックス、足袋、スリッパ、布団側地、シーツ、布団カバー、枕カバー、テーブルクロス、ランチョンマット、水着、風呂敷、帯、カーテン、毛布、手袋、ネクタイ等を挙げることができる。

実施例 1

[0043] 以下、実施例を参照して本発明を説明する。

実施例 1：プロテオグリカン結合繊維製品の製造

セルロース系繊維である綿製のガーゼを 5 cm × 5 cm、重さ約 2 g の大きさに切断し、水で洗浄した。これを 0.05、0.1 又は 0.2 M の NaIO_4 を含む水溶液 5 ml に 0.3 時間、8 時間又は 20 時間、37°C で浸漬した後、ガーゼを水洗した。このガーゼを 0.5 重量% のサケの軟骨由来のプロテオグリカン（アグリカン）が溶解した水溶液（5 ml）に 1 時間浸漬し、その後水溶液に 0.1 M NaBH_4 を 200 mg 加えた。これを一晩静置した後、ガーゼを回収し、5～7 回水洗し、日陰干しにより乾燥させて、プロテオグリカン結合繊維製品としてのガーゼを得た。

[0044] 試験例 1：風合い試験

実施例 1 で作製したプロテオグリカン結合ガーゼを用いて、成人 21 人を対象にその使用感を試験した。当該ガーゼを使用してもらい、得られた感想を以下の表 1 に纏めた。コントロールとして未処理のガーゼについても同様に評価した。尚、評価は、1 人が複数の項目について評価しても良いという形式で行った。

[0045]

[表1]

評価内容	回答人数
すべすべした手触りで心地よい。	20
使用後に肌に柔らかな感覚が残る。	16
使用後に肌につるつるとした感覚が残る。	16
使用後に肌に潤い感がある。	3
柔軟仕上げ剤を用いたような手触りであるが、柔軟剤特有の臭いはない。	3
コントロールと比較してあまり変わらない。	1

[0046] 表1に示される結果から、プロテオグリカンを繊維に直接的に結合させることにより、繊維製品が非常に優れた風合い（滑らかさ及び柔軟性）を備え、更には肌に潤い感を与えるといった画期的な機能も備えることが明らかになった。

[0047] 実施例2：プロテオグリカン結合ハンドタオルの製造

実施例1の製造方法において、ガーゼをハンドタオルに代えた以外は同様にして、プロテオグリカンが結合したハンドタオルを作製した。

[0048] 試験例2：耐久性の測定

実施例2で製造したプロテオグリカン結合ハンドタオルを家庭用洗濯機及び家庭用洗剤を用いて洗濯及び乾燥を繰り返した。洗濯及び乾操作業の都度、洗濯前の肌触りと比較した風合いを評価した。結果を以下の表2に示す。

[0049] [表2]

洗濯及び乾燥の回数	風合い評価
0	柔らかく大変肌触りが良い
1～3	未洗濯の状態と変わらない
4～8	未洗濯の状態と比較すると肌触りが若干劣るよう感じるが、プロテオグリカンが結合していないタオルと比較すると格段に肌触りは良い。
9～15	徐々に柔軟性が低下するが、十分な柔らかさを保持している。プロテオグリカンが結合していないタオルと比較すると格段の柔らかさを有する。タオルの繊維にも痛みは見られない。

[0050] 表2の結果から、繊維にプロテオグリカンを直接的に結合させた繊維製品は、洗濯及び乾燥を繰り返してもその風合いが顕著に劣化せず、優れた耐久性を備えていることが確認された。

[0051] 実施例3：プロテオグリカン結合タオル及びTシャツの製造

縦33cm、横33cmの綿タオル及び綿のTシャツを使用して、以下の手順にてプロテオグリカンが結合したタオル及びTシャツを製造した。

[0052] 3リットルの0.1Mの NaIO_4 溶液（過ヨウ素酸ナトリウム溶液）に10枚の綿タオルおよび綿のTシャツを浸し、室温にて10分間処理した。処理した綿タオル及び綿のTシャツを良く絞って過ヨウ素酸ナトリウム溶液を除き水道水にて手で水洗し、良く絞った。次に、1重量%のプロテオグリカン溶液3リットルに綿タオルと綿のTシャツを浸し、室温にて一夜放置した。その後、綿タオルと綿のTシャツを良く絞ってプロテオグリカン溶液を除き、これを0.1Mの NaBH_4 溶液に室温にて一夜浸した。 NaBH_4 溶液に浸している際、時々攪拌し、一夜浸した後、綿タオル及び綿のTシャツを取り出し、手で水洗した。その後、洗濯機で水洗を2回繰り返した。ここで、手で水洗後、洗濯機を用いるのは、十分な水洗をするためである。最後に、洗濯機で脱水をした綿タオルと綿のTシャツを室内で自然乾燥させた。

[0053] 実施例4

実施例3と同様の手順で0.1M NaIO_4 （過ヨウ素酸ナトリウム溶液）の処理時間を20分、30分、50分と変化させた。用いた繊維製品サンプルは33×33cmの綿タオル（合計30枚）、23×23cmの綿タオル（合計30枚）及び綿ガーゼタオル（合計30枚）、木綿生地（さらし）、綿（わた）である。0.1M過ヨウ素酸ナトリウム溶液への浸漬は室温で50分とした。また、1重量%プロテオグリカン溶液での処理時間を4時間とし、0.1M NaBH_4 による還元時間も室温で4時間とした。いずれの繊維製品サンプルでも損傷は認められなかった。

[0054] 実施例5

0.1M過ヨウ素酸ナトリウム溶液での処理を30分とし、1重量%プロ

テオグリカンでの処理を4時間とし、 0.1M NaBH_4 での処理を4時間とする以外は、実施例3に示す手順と同様にしてプロテオグリカンを結合した綿タオルを作製し、更にそれに以下の手順でプロテオグリカンを結合させた。

[0055] プロテオグリカンを結合させた綿タオルを、 0.02M の1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩の溶液に室温にて約30分間浸して活性化させた後、綿タオルを取り出して良く絞った。その綿タオルを、1重量%のプロテオグリカン溶液に、室温にて約60分浸した。その後、プロテオグリカン溶液から綿タオルを取り出し、手で水洗し、絞って脱水した後、室内にて自然乾燥させた。

[0056] 得られた綿タオルの風合い試験を試みた。その結果、プロテオグリカン結合処理を2回くり返した綿タオル(PG-PG繊維)は、すべすべした感触が増強されたことが確認された。

[0057] 試験例3：風合い試験

実施例3及び実施例4で得られた、各プロテオグリカン結合繊維製品について風合い試験を行った。無作為に成人15人を選び、ぬれた手をプロテオグリカン処理した綿布で拭いてもらった。その結果、14人が、「ぬれた手をこのPG結合繊維で拭くと、肌にすべすべした感触が残る。」など、すべすべしたいい感じ、皮膚に優しい感じ、との感想を述べた。残りの1名は、「あまり感じない」、との感想を述べた。この結果から、プロテオグリカンを結合した綿布は、肌に優しいなどの優れた風合いを有していることが分かる。

[0058] また、プロテオグリカンを結合した綿布(綿タオル)をぬらしてウェットタオルとして使用すると、手にすべすべ感が残るとの感想が得られた。この結果から綿タオルをぬらしても、良好な風合いを有していることがわかる。

[0059] 更に、プロテオグリカンを結合したTシャツを試着して就寝してもらい、翌朝、肌の状態を確認した。その結果、Tシャツが接触している肌の状態が、非接触の肌の状態に比べ、すべすべして、しっとり保湿された感じがし

た、との感想が得られた。

[0060] 試験例4：耐久性試験

プロテオグリカン結合繊維製品を繰り返し洗濯することによって、結合したプロテオグリカンの耐久性を調べた。

[0061] 0.1 M過ヨウ素酸ナトリウム処理を30分とし、1重量%プロテオグリカン処理を4時間とし、0.1 M NaBH_4 での処理を4時間とする以外は、実施例3と同様の手順でプロテグリカンを結合させた綿タオル及び綿ガーゼタオルを作製し、3回水洗したものを以下の試験に用いた。

[0062] 綿タオル及び綿ガーゼタオルを各10枚ずつを、洗濯機に洗剤を添加し、洗濯、すすぎの処理を行った。5回の洗濯及びすすぎを行った後、各10枚中から6枚を脱水し、室内に干して乾燥させた。残りのサンプル、各4枚ずつは、さらに5回、洗濯機に洗剤を加えて洗濯、すすぎを繰り返し行った。洗濯機で合計10回の洗濯及びすすぎの処理後、綿タオル及び綿ガーゼタオルを脱水し、室内にて乾燥させた。

[0063] 以上の処理をした綿タオル及び綿ガーゼタオルについて、風合い試験を試みた。その結果、洗濯処理の回数が、5回及び10回行った場合でも、綿タオル及び綿ガーゼタオルのすべすべの感触は充分保持されていた。このことから、本発明のプロテオグリカン結合繊維製品は洗濯機による洗浄においても、安定してプロテオグリカンが繊維に結合しているため優れた耐久性を有すると考えられる。

請求の範囲

- [請求項1] プロテオグリカンが共有結合した繊維を含む、プロテオグリカン結合繊維製品。
- [請求項2] 繊維がセルロース系繊維である、請求項1に記載のプロテオグリカン結合繊維製品。
- [請求項3] 共有結合が、以下の（a）と（b）：
（a）プロテオグリカンのコアタンパク質のアミノ基；
（b）セルロース系繊維を構成するグルコースの少なくとも一つが非環式グルコースであって、当該非環式グルコースのアルデヒド基；
とが反応して形成される共有結合である、請求項2に記載のプロテオグリカン結合繊維製品。
- [請求項4] プロテオグリカンがアグリカンである、請求項1～3のいずれかに記載のプロテオグリカン結合繊維製品。
- [請求項5] プロテオグリカンを繊維に共有結合させる工程を含む、プロテオグリカン結合繊維製品の製造方法。
- [請求項6] プロテオグリカンを繊維に共有結合させる工程が、以下のサブ工程（1）及び（2）：
（1）セルロース系繊維を酸化剤で処理して、セルロース繊維を構成するグルコースにアルデヒド基を形成する工程；及び
（2）工程（1）で得られたアルデヒド基を有するセルロース系繊維とプロテオグリカンとを還元剤の存在下で反応させる工程；
を含む、請求項5に記載の方法。
- [請求項7] サブ工程（2）で得られたプロテオグリカン結合繊維製品のプロテオグリカンと異なるプロテオグリカンとを結合させることを1回以上繰り返す工程を更に含む、請求項6に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076571

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06M15/03(2006.01) i, D06M15/15(2006.01) i

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)

D06M13/00-15/715

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 7-816 A (Toyobo Co., Ltd.), 06 January 1995 (06.01.1995), claims; paragraphs [0011], [0013], [0016] to [0020] (Family: none)	1-7
X A	WO 2009/137831 A2 (University of Florida Research Foundation, Inc.), 12 November 2009 (12.11.2009), claims 9, 20, 25, 28 to 30; page 16, lines 4 to 12; page 17, line 3 to page 18, line 3; example 6 & EP 2276343 A2 & CN 102083310 A & JP 2011-524338 A	1-5 6, 7

 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 application or patent 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
02 February, 2012 (02.02.12)Date of mailing of the international search report
14 February, 2012 (14.02.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076571

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-516358 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 21 June 2007 (21.06.2007), claim 1; paragraphs [0001], [0012], [0020], [0023], [0040] & US 2004/0247652 A1 claim 1; paragraphs [0001], [0034], [0042], [0045], [0072] & EP 1623065 A2 & KR 10-2006-0012600 A & CN 1784520 A	1, 4, 5 2, 3, 6, 7
A	WO 2009/107637 A1 (The University of Tokyo), 03 September 2009 (03.09.2009), entire text (Family: none)	1-7
A	D.L.Kalpaxis et al., IMMOBILIZATION OF HYALURONATE ON CELLULOSE FIBRES AND ITS USE FOR THE ISOLATION OF CARTILAGE COMPONENTS, Int.J.Biochem., 1985, Vol.17, No.1, p.61-66	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. D06M15/03(2006.01)i, D06M15/15(2006.01)i

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))
 Int.Cl. D06M13/00-15/715

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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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)
 JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)

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 請求項の番号
X	JP 7-816 A (東洋紡績株式会社) 1995.01.06, 特許請求の範囲, 【0011】、【0013】、【0016】 - 【0020】 (ファミリーなし)	1-7
X A	WO 2009/137831 A2 (ユニバーシティ オブ フロリダ リサーチフ ァウンデーション インコーポレイティッド) 2009.11.12, 請求項 9, 20, 25, 28-30, 第16ページ第4-12行目, 第1 7ページ第3行目-第18ページ第3行目, 実施例6 & EP 2276343 A2 & CN 102083310 A & JP 2011-524338 A	1-5 6,7

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「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
「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)	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 02.02.2012	国際調査報告の発送日 14.02.2012
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 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) 家城 雅美 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 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 請求項の番号
X A	JP 2007-516358 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2007.06.21, 請求項 1, 【0001】, 【0012】, 【0020】, 【0023】, 【0040】 & US 2004/0247652 A1, CLAIM1, [0001], [0034], [0042], [0045], [0072] & EP 1623065 A2 & KR 10-2006-0012600 A & CN 1784520 A	1, 4, 5 2, 3, 6, 7
A	WO 2009/107637 A1 (国立大学法人 東京大学) 2009.09.03, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	D. L. Kalpaxis et al., IMMOBILIZATION OF HYALURONATE ON CELLULOSE FIBRES AND ITS USE FOR THE ISOLATION OF CARTILAGE COMPONENTS, Int. J. Biochem., 1985, Vol. 17, No. 1, p. 61-66	1-7