

(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2010-31434

(P2010-31434A)

(43) 公開日 平成22年2月12日(2010.2.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
DO6M 15/61 (2006.01)	DO6M 15/61	4 L O 3 3
DO6M 13/342 (2006.01)	DO6M 13/342	
DO6M 15/15 (2006.01)	DO6M 15/15	
DO6M 13/355 (2006.01)	DO6M 13/355	
DO6M 101/06 (2006.01)	DO6M 101:06	

審査請求 未請求 請求項の数 8 書面 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願2008-213320 (P2008-213320)	(71) 出願人	595067419
(22) 出願日	平成20年7月25日 (2008.7.25)		萩原 敏夫
			大阪府河内長野市清見台5丁目12番17号
		(72) 発明者	珠久 清和
			奈良県磯城郡田原本町東井上279-2
		Fターム(参考)	4L033 AA02 AB01 AC02 AC15 BA53 BA57 CA08 CA57

(54) 【発明の名称】 セルロース系繊維材料の改質加工法

(57) 【要約】

【課題】従来、セルロース系繊維材料に湿潤発熱性、風合や肌触りを初めとする着用快適性等を改善する方法には、樹脂加工法を初めとして種々知られているが洗濯耐久性が悪かったり、加工効果が不十分、経済性不十分等の問題があった。

【解決手段】本発明者は上記諸問題を解決し、肌に優しいセルロース系繊維材料の改質加工法の実用化研究を進めた結果、分子中にアミノ基やカルボキシル基を有する化合物をポリクロロピリミジンと反応させ、次いでセルロース系繊維材料と架橋反応させてやると、湿潤発熱性、風合、着用快適性、洗濯耐久性、経済性等に優れたセルロース系繊維材料を提供出来る事を見出した。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

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。

【請求項 2】

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、ポリアリルアミン系化合物、アミノ酸系化合物、動植物蛋白質加水分解系化合物、尿素系化合物である請求項 1 に記載の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。

10

【請求項 3】

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。

【請求項 4】

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、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 種以上のポリハロゲノピリミジン系化合物である請求項 1 から 3 に記載のセルロース系繊維材料の改質加工法。

20

【請求項 5】

動植物蛋白質として、セリシン、絹フィブロイン、コラーゲン、ケラチン、キトサン、キチン、ゼラチン、大豆蛋白の加水分解生成物の単独或いは混合物を用いる事を特徴とする請求項 1 から 4 に記載のセルロース系繊維材料の改質加工法。

【請求項 6】

アミノ酸系化合物として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用いる事を特徴とする請求項 1 から 5 に記載のセルロース系繊維材料の改質加工法。

30

【請求項 7】

ポリアリルアミン系化合物として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用いる事を特徴とする請求項 1 から 4 に記載のセルロース系繊維材料の改質加工法。

【請求項 8】

請求項 1 から 7 における改質加工対象繊維材料として、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、或いは他の合成繊維、天然繊維材料との混紡、交織繊維であってもよいセルロース系繊維含有繊維材料の改質加工法。

40

【発明の詳細な説明】**【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

50

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架橋反応させる事によって、アミノ基、或いはカルボキシル基を共有結合によって導入すること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法である。

【背景技術】

10

【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。

20

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。

【発明が解決しようとする課題】

30

【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。

【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。

40

【0006】

また、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して、ポリアリルアミン系化合物、アミノ酸系化合物、動植物蛋白質加水分解系化合物、尿素系化合物である請求項1に記載の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。

【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法である。

50

【 0 0 0 8 】

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 - 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。

【 0 0 0 9 】

10

次に、本発明は動植物蛋白質として、セリシン、絹フィブロイン、コラーゲン、ケラチン、キトサン、キチン、ゼラチン、大豆蛋白の加水分解生成物の単独或いは混合物を用いる事の特徴とするセルロース系繊維材料の改質加工法である。

【 0 0 1 0 】

また、本発明はアミノ酸系化合物として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用いる事の特徴とするセルロース系繊維材料の改質加工法である。

【 0 0 1 1 】

次に本発明はポリアリルアミン系化合物として、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の特徴とするセルロース系繊維材料の改質加工法である。

20

【 0 0 1 2 】

また、本発明は改質加工対象繊維材料として、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、或いは他の合成繊維、羊毛、シルク等の天然繊維材料との混紡・交織繊維であってもよいセルロース系繊維含有繊維材料の改質加工法である。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 3 】

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、1 k g のチーズ巻き綿糸を加工する場合、加工設備として、容量12 L 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 ~ 10 L の水、アミノ酸ソーダ水和物10 ~ 50 % o w f、トリクロロピリミジン1 ~ 10 % o w f、非イオン活性剤1 ~ 10 % o w f、ソーダ灰10 ~ 50 % o w f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 % o w f 加え、更に下晒し後の30 / - 綿100 % 糸1 k g をチーズ染色機にセットして所定量の液量とする。

30

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 ~ 120 g / 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。

40

【 0 0 1 4 】

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いのであって、これらの具体例に制約されるものではない。

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

50

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】

本発明で使用するアミノ基やカルボキシル基を有する動植物蛋白質として、セリシン、絹フィブロイン、コラーゲン、ケラチン、キトサン、キチン、ゼラチン、大豆蛋白等の加水分解生成物の単独或いは混合物であり、公知の方法で加工されたものを容易に入手することが出来る。

【0016】

また、本発明はアミノ系化合物として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アミノ系化合物の単独或いは混合物を用いる事が出来るが、それら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る。

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】

次に本発明はポリアリルアミン系化合物を用いることが出来るが、それらの化合物としては、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、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などを挙げることができる。

【0018】

また、本発明は改質加工対象繊維材料として、木綿、麻、ビスコースレーヨン、キュブラレーヨン、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、或いは他の合成繊維、羊毛、シルク等の天然繊維材料との混紡・交織繊維であってもよいセルロース系繊維含有繊維材料の改質加工が可能である。

【0019】

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。

【発明の効果】

【0020】

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れる。

【実施例】

【0021】

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。

【0022】

実施例1

30/-綿100%系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て、その中に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%o

10

20

30

40

50

w f、トリクロロピリミジン 4 % o w f、非イオン界面活性剤 4 % o w f 及びソーダ灰 2 5 % o w f を投入して 6 0 に昇温、2 0 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 A L B E G A L F F A (C I B A 社製、脱気剤) 1 % o w f 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、1 0 L の液量に調整する。その時の液温は 3 5 ~ 4 0 になる様に調整する。無水ボウ硝 1 0 0 g / 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 9 8 まで昇温する。9 8 で 9 0 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 P H が約 7 となる様に中和して水洗、6 0 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。

10

【 0 0 2 3 】

比較例

3 0 / - 綿 1 0 0 % 系 1 k g をチーズ巻きにしたものを、容量 1 2 L 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。

【 0 0 2 4 】

実施例 2

3 0 / - 綿 1 0 0 % 系 1 k g をチーズ巻きにしたものを、容量 1 2 L 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て、その中に 5 k g の水を加え、循環しながらウレア 3 3 % o w f、トリクロロピリミジン 3 . 5 % o w f、非イオン界面活性剤 3 . 5 % o w f 及びソーダ灰 2 5 % o w f を投入して 6 0 に昇温、2 0 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。

20

次いで A L B E G A L F F A (C I B A 社製、脱気剤) 1 % o w f 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、1 0 L の液量に調整する。その時の液温は 3 5 ~ 4 0 になる様に調整する。無水ボウ硝 1 0 0 g / 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 9 8 まで昇温する。9 8 で 9 0 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 P H が約 7 となる様に中和して水洗、6 0 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。

30

【 0 0 2 5 】

実施例 3

3 0 / - 綿 1 0 0 % 系 1 k g をチーズ巻きにしたものを、容量 1 2 L 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て、その中に 5 k g 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 2 4 % o w f、トリクロロピリミジン 4 % o w f、非イオン界面活性剤 4 % o w f 及びソーダ灰 2 5 % o w f を投入して 6 0 に昇温、2 0 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 A L B E G A L F F A (C I B A 社製、脱気剤) 1 % o w f 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、1 0 L の液量に調整する。その時の液温は 3 5 ~ 4 0 になる様に調整する。無水ボウ硝 1 0 0 g / 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 9 8 まで昇温する。9 8 で 9 0 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 P H が約 7 となる様に中和して水洗、6 0 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。

40

【 0 0 2 6 】

(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 1 0 5 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 1 5 時間入れて低湿度状態に保った。この生地を 3 0 9 0 % R H の中で 6 0 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

50

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：

J I S L 0 2 1 7 1 0 3 法に準拠して 2 0 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 2 0 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。