

(51)Int.Cl.

F I

D 0 6 M	15/03	(2006.01)	D 0 6 M	15/03
D 0 6 M	13/184	(2006.01)	D 0 6 M	13/184
D 0 6 M	13/46	(2006.01)	D 0 6 M	13/46

請求項の数6 (全15頁)

(21)出願番号 特願2013-210112(P2013-210112)
 (22)出願日 平成25年10月7日(2013.10.7)
 (65)公開番号 特開2015-074841(P2015-74841A)
 (43)公開日 平成27年4月20日(2015.4.20)
 審査請求日 平成28年9月28日(2016.9.28)

特許法第30条第2項適用 電気通信回路を通じた新聞
 公開 掲載年月日2013年9月13日、掲載アドレス
<http://kiriyutimes.co.jp/2013/09/13>

(73)特許権者 591032703
 群馬県
 群馬県前橋市大手町1丁目1番1号
 (73)特許権者 596015527
 日本化薬フードテクノ株式会社
 群馬県高崎市岩鼻町219
 (73)特許権者 301066888
 株式会社アート
 群馬県桐生市相生町2丁目620番地
 (74)代理人 100155516
 弁理士 小笠原 亜子佳
 (72)発明者 近藤 康人
 群馬県桐生市相生町5丁目46-1 群馬
 県繊維工業試験場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】繊維加工剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

キトサン、有機酸及び水、並びに第四級アンモニウム塩、アルコール類及び界面活性剤からなる任意成分を含有することを特徴とするアレルギー除去用繊維処理組成物であって、前記キトサンが、GPC法による重量平均分子量が10,000以上100,000以下であり、脱アセチル化度が50%以上であって、前記キトサンを1~30重量部で含有し、キトサン濃度として0.001~0.1重量%に希釈して繊維に処理することを特徴とする、アレルギー除去用繊維処理組成物。

【請求項2】

更に、第四級アンモニウム塩を含有する請求項1に記載のアレルギー除去用繊維処理組成物。

【請求項3】

キトサンを1~30重量部、有機酸を5~40重量部、水を50~80重量部で含有することを特徴とする請求項1または2に記載のアレルギー除去用繊維処理組成物。

【請求項4】

pHが2~6である請求項1~3の何れか1項に記載のアレルギー除去用繊維処理組成物。

【請求項5】

請求項1~4の何れか一項に記載のアレルギー除去用繊維処理組成物を繊維に付着させることを特徴とするアレルギー除去機能を繊維に付与する方法。

【請求項 6】

繊維を水に含浸させ、これに請求項 1 ~ 4 の何れか一項に記載のアレルゲン除去用繊維処理組成物を添加した後、該繊維を乾燥することを特徴とするアレルゲン除去機能を繊維に付与する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は繊維にカチオン系の表面処理を施すことで繊維の表面電位を正に帯電させて負の表面電位を持つダニアレルゲン等の有害タンパク質を繊維表面に吸着除去する機能を持つ繊維処理剤に関するものである。

10

【背景技術】

【0002】

近年の高気密高断熱住宅の登場は、我々に快適空間を提供してくれる。しかし、この快適な住宅は換気不足になりやすくダニの増殖に適した環境になってしまうことがある。

【0003】

アレルギー症状の発症は、生物が持つ免疫反応に由来する。杉花粉やダニの糞等のアレルゲン物質が体内に入ると、この進入タンパク質に対して I g E 抗体が作られる。I g E 抗体が肥満細胞の表面に結合し、感作となる。再度、これらアレルゲン物質が体内に侵入し、I g E 抗体と結合した際には肥満細胞から種々のケミカルメディエータが放出される。これらケミカルメディエータがヒスタミンやロイコトリエンなどである。これらの体内物質が、発熱、発疹、鼻炎、咳等を発症する原因である。これらの症状が強くなると睡眠不足や集中力の低下など我々の経済活動あるいは創造活動に大きな障壁となる。

20

【0004】

飛散したアレルゲンを吸入することによる防止手段として、マスクなどの繊維製品による遮断がある。このマスク等の繊維製品にアレルゲン賦活化機能を付与する方法が知られている。特許文献 1 には、アレルゲンを賦活する方法として銀イオン、銅イオン及び亜鉛イオンなどを多孔質物質に担持して、マスクに利用している。また、特許文献 2 には、タンニン酸でマスクなどの繊維製品を処理することによるアレルゲンの不活化が可能であるとしている。これらは一例であるがマスクを高機能化しアレルゲンを不活化する検討は多数なされている。

30

【0005】

一方、アレルギー症状の発症は、飛散したアレルゲンを吸入することによるぜんそく等の発症の他に、皮膚からの吸収による皮膚炎などもある。ダニアレルゲンもアトピー性皮膚炎の原因と言われている。アレルゲンを皮膚から体内へ遮断する検討は少ない。特許文献 3 では、金属フタロシアニンのもつ酸化還元触媒機能を利用したアレルゲン分解機能を繊維に付与した製品が示されている。また、特許文献 4 では天然物から抽出したダニや花粉のアレルゲン不活化剤を染色工程において添加する方法とその方法で製造された繊維製品が示されている。

【0006】

肌着にアレルゲン不活化剤を用いることは種々提案されている。しかし、肌着の役割として吸湿性や保湿性が同時に求められている。さらには、皮膚炎などは乾燥肌いわゆるドライスキンなどでも発症する。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2006 - 291031

【特許文献 2】特開 2005 - 273099

【特許文献 3】特開 2007 - 31929

【特許文献 4】特開 2009 - 84719

50

【特許文献5】特開2005-139588

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、アレルゲン不活化剤等は一般的には高価である。また、皮膚へのダニアレルゲン等のアレルゲン物質との接触を防ぐ方法としては、直接皮膚に接触している肌着等への加工が必要になり、安全に使用できる不活化剤等も限られる。さらに、タンニン酸やフタロシアンニンなどはそれ自体の色彩が強く、繊維製品の色彩が限定される課題があった。

【0009】

さらに、アレルゲン不活化剤等の薬剤は取り扱いが限定されるため、家庭で簡単にアレルゲン加工をすることは困難である。つまり、最初からアレルゲン不活化剤等で加工してある製品を購入しなくてはならず、現在使用している既存の肌着等へ加工を施すことは困難であった。

10

【0010】

また、皮膚の炎症は、遺伝的な要因だけでなく、環境因子が発症等の引き金になる。成人アトピー性皮膚炎患者においては、非アレルギー的要因として乾燥肌（ドライスキン）があり、乾燥、摩擦などで症状が悪化することが知られている。そのため、アトピー性皮膚炎の治療においては、内服・外用治療だけでなく、日常生活においてアレルギー性および非アレルギー的な刺激を避けることがきわめて重要である。これまで、掃除の励行、空気清浄機の活用などで防ダニ、防埃などが行われてきたが、皮膚に直接接する肌着等に対する注意は払われてこなかった。

20

【0011】

そこで、本発明の目的は、製品の色彩に影響を与えず、アレルゲン不活化剤などの高価な薬剤を使用することなく、さらに簡単に加工できるアレルゲン物質を吸着除去する機能を持つ繊維処理組成物を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の発明者は、微生物などタンパク質由来粒子の表面電位について長年に渡り研究してきた。その中で、微生物やウイルス等のタンパク質由来粒子は水中では負に帯電しており、正に帯電している表面に吸着し、水中から除去できることを明らかにしてきた。また、今回アトピー性皮膚炎の原因になるダニアレルゲンについて、汗等の水中では大きく負に帯電していること明らかにした。

30

【0013】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意開発の結果、本発明に到達した。本発明に係る繊維製品は、その表面電位を正に保つことにより、負に帯電しているダニアレルゲン等のアレルゲン粒子や有害タンパク質を静電的に繊維表面に吸着させて汗などの水中から除去することに成功した。

【0014】

本願は以下の発明を要旨とする。

40

[1] キトサン、有機酸及び水を含有することを特徴とするアレルゲン除去用繊維処理組成物。

[2] 更に、第四級アンモニウム塩を含有する前記[1]に記載のアレルゲン除去用繊維処理組成物。

[3] 前記キトサンが、GPC法による重量平均分子量が10,000以上200,000以下であり、脱アセチル化度が50%以上である前記[1]または[2]に記載のアレルゲン除去用繊維処理組成物。

[4] キトサンを1~30重量部、有機酸を5~40重量部、水を50~80重量部で含有することを特徴とする前記[1]~[3]の何れか一項に記載のアレルゲン除去用繊維処理組成物。

50

[5] pHが2～6である前記[1]～[4]の何れか一項に記載のアレルゲン除去用繊維処理組成物。

[6] 前記[1]～[4]に記載のアレルゲン除去用繊維処理組成物を繊維に付着させることを特徴とするアレルゲン除去機能を繊維に付与する方法。

[7] 繊維を水に含浸させ、これに前記[1]～[4]に記載のアレルゲン除去用繊維処理組成物を添加した後、該繊維を乾燥することを特徴とするアレルゲン除去機能を繊維に付与する方法。

【発明の効果】

【 0 0 1 5 】

本発明のアレルゲン除去用繊維処理組成物は、対象繊維に当該処理組成物を付着させることにより簡便にアレルゲン除去機能を付与することができる。当該処理組成物によるアレルゲン除去機能性繊維は、アレルゲンを吸着して取り除くことができる。吸着したアレルゲンは、該繊維を洗濯等の洗浄により当該処理組成物ごと洗い落とすことができ、再び当該処理組成物にて繊維を処理することにより、繊維のアレルゲン除去機能を再生することができる。

10

本発明のアレルゲン除去用繊維処理組成物は、肌着、靴下、ブラウス等の一般衣料や、生地団カバー、枕カバー、生地団綿等の寝具関連繊維、包帯、ガーゼ等の医療関連繊維、あるいは、ぬいぐるみ等の玩具関連繊維等へのアレルゲン除去機能付与に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】

20

【 0 0 1 6 】

【図 1】本発明の繊維処理組成物を施すことで、繊維上に正に帯電した層を形成することによりアレルゲン物質を吸着除去する機能を付与した繊維の側面および正面の概念的な断面図である。

【図 2】ダニアレルゲンのゼータ電位を測定したグラフである。(a)水道水中、(b)酸性人工汗液、(c)アルカリ性人工汗液

【図 3】(a)未処理の綿布(JIS堅ろう度白布)と(b)本発明品により加工した綿布のゼータ電位を測定したグラフである。

【図 4】本発明の繊維処理組成物((a)高分子および(b)低分子)で処理した綿布洗濯処理前後の K / S を測定したグラフである。

30

【図 5】本発明品による汗液中からのダニアレルゲン除去効果を検証した結果である。

【図 6】本発明品によるダニアレルゲン吸着評価結果を示した図表である。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 7 】

本発明は、キトサン、有機酸及び水を含有することを特徴とするアレルゲン除去用繊維処理組成物に関する。以下、本発明の詳細について説明する。

本発明はキトサンをアレルゲン除去機能を付与する主成分として含有する。キトサンは、かに、えび、昆虫等の甲殻中に多量に含まれるキチン(2 - アセトアミドグルコースを構成成分とする多糖類)をアルカリ中で加水分解し、脱アセチル化することにより得られる。キトサンはすでに工業化されており安価に入手できる。分子量や脱アセチル化度及び粘度等の物性値において様々な物性及び品質のキトサンを入手することができ、製造コストを抑えることが可能であり、工業上利用可能性が高い。本発明のキトサンは、特に限定されるものではなく、工業的に入手できるキトサンをそのまま用いることができる。

40

【 0 0 1 8 】

本発明に用いるキトサンは、水溶性を有する物性であれば特に限定なく用いることができる。好ましいキトサンとしては、重量平均分子量が 5 , 0 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 のキトサンである。特に好ましいキトサンは、重量平均分子量が 1 0 , 0 0 0 ~ 2 0 0 , 0 0 0 のキトサンである。キトサンの重量平均分子量の測定方法は、被験キトサン試料を 0 . 5 % 酢酸に溶解した分析試料を調製し、ゲル浸透クロマトグラフ(G P C)法によりプルラン標準品を用いて測定した重量平均分子量により規定される。

50

所望の重量平均分子量のキトサンを得るため、原料キチン質としてカニ殻を使用する場合、塩酸を用いてカルシウムを取り除く工程の塩酸濃度と反応時間、反応温度、あるいは濃水酸化ナトリウムを用いてキチンを脱アセチル化する際の工程における水酸化ナトリウム濃度と反応時間、反応温度をコントロールすることで調整することができる。

得られたキトサンは、乾燥後、摩砕式粉碎機、凍結粉碎機、衝撃式粉碎機、エアージェット式粉碎機、遠心カッター式粉碎機等の粉碎機で粉碎し、希望の目開きのメッシュを装着した篩別機で篩分けすることで、様々な粒径のキトサンを得ることができる。

【 0 0 1 9 】

本発明で使用されるキトサンは、対応するキチンから脱アセチル化処理されて調製され、少なくとも50%以上の脱アセチル化処理されたものであれば特に問題なく使用することができる。好ましくは脱アセチル化度が70%以上のキトサンの使用が望ましい。より好ましくは脱アセチル化度が80%以上であり、特に好ましくは脱アセチル化度が85%以上のものを用いることが望ましい。

10

なお、得られたキトサンの脱アセチル化度は、キトサンを0.5%酢酸で溶解し、トリンブルを指示薬として1/400Nポリビニル硫酸カリウム(和光純薬工業製)をもちいてコロイド滴定を行い、遊離のアミノ基のモル数を測定することで算出することができる。

【 0 0 2 0 】

本発明で使用されるキトサンは、粒径が500 μ m以下の粉末状キトサンを用いる事が好ましい。粒径は篩分け法により規定される。粒径500 μ m以下のキトサンは、脱アセチル化反応後、摩砕式粉碎機、凍結粉碎機、衝撃式粉碎機、エアージェット式粉碎機、遠心カッター式粉碎機等の粉碎機で粉碎し、目開き500 μ mのメッシュを装着した篩別機で篩分けすることで、得ることができる。

20

【 0 0 2 1 】

本発明に用いる有機酸は、水に溶解し酸性を示すカルボン酸類、スルホン酸類、リン酸類であれば特に限定されずに用いることができる。使用に適する有機酸としてはカルボン酸類が好ましく、特に指定された物ではないが、ヒトへの安全性を考慮すると食品添加物として使用されている乳酸、酢酸、クエン酸、アスコルビン酸、リン酸、グルコン酸、フマル酸、リンゴ酸、酒石酸、アジピン酸、等が望ましく、これらは1種または2種以上を混合して用いることができる。特に、乳酸、クエン酸は繊維に添加すると柔軟剤の効果を

30

【 0 0 2 2 】

本発明のアレルゲン除去用繊維処理組成物はpHが2~6であることが好ましい。好ましくは、pHは2以上5以下である。当該処理組成物のpHは、前記有機酸の添加により調整することができる。本発明のアレルゲン除去用繊維処理組成物は、有機酸を添加し、pH2~5の範囲に設定することで、十分なキトサン加工が得られ、高いアレルゲン除去機能を付与できる。また、本剤により加工処理した繊維素材が柔軟性を有する効果も奏する。

【 0 0 2 3 】

本発明のアレルゲン除去用繊維処理組成物は、キトサン、有機酸を水に溶解して調製される。当該処理組成物の各成分組成においてはキトサンが溶解されていれば特に制限はないが、好ましい含有量は、キトサンが1~30重量部、有機酸が5~40重量部、水が50~94重量部を含む組成物である。pHにおいては、有機酸含有量を調製して、当該処理組成物のpHが2以上6以下の範囲に設定することが好ましい。より好ましくは、キトサンが1~20重量部、有機酸が5~30重量部、水が50~94重量部を含み、該処理組成物のpHが2以上5以下の組成物である。

40

【 0 0 2 4 】

本発明のアレルゲン除去用繊維処理組成物には、任意に第四級アンモニウム塩を添加して良い。第四級アンモニウム塩としては、塩化ベンザルコニウム酸、ポリジアルキルアミノエチルアクリレート(メタクリレート)四級塩、ポリジアリルジメチルアンモニウムク

50

ロライド、ポリエチレンイミン、ポリビニルピリジン四級塩、またこれらの共重合体、ジシアンジアミドとホルマリン、アルキレンジアミンとエピクロルヒドリンとの縮合物等、が挙げられる。ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドが好ましい。第四級アンモニウム塩を用いる場合、その添加量は当該処理組成物に対し1～30重量部が好ましい。

【0025】

本発明のアレルゲン除去用繊維処理組成物には、任意にアルコール類を添加して良い。用いられるアルコール類は、水に任意に混和する水溶性アルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソプロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等が挙げられる。エタノール、イソプロパノール、エチレングリコールが好ましい。アルコール類を用いる場合、その添加量は当該処理組成物に対し1～40重量部が好ましい。

10

【0026】

本発明のアレルゲン除去用繊維処理組成物には、任意に界面活性剤を添加して良い。用いられる界面活性剤は、カチオン系界面活性剤またはアニオン系界面活性剤である。カチオン系界面活性剤としては、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、塩化ベンザルコニウムなどが挙げられる。

アニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸ソルビタンエステル、アルキルポリグルコシド、脂肪酸ジエタノールアミド、アルキルモノグリセリルエーテルなどが挙げられる。

界面活性剤を用いる場合、その添加量は当該処理組成物に対し1～30重量部が好ましい。

20

【0027】

本発明のアレルゲン除去用繊維処理組成物には、任意に防かび剤、防腐剤、保湿剤、香料、蛍光剤等を添加しても良い。これらのさらなる添加剤は、キトサンのカチオン性官能基との相互作用がないものを選択して適用する必要がある。防かび剤、防腐剤、保湿剤、香料、蛍光剤等の添加量は、当該処理組成物に対し10重量部以下が好ましい。

【0028】

本発明のアレルゲン除去用繊維処理組成物は、キトサン及び有機酸、並びに任意成分として第四級アンモニウム塩、アルコール類及び界面活性剤を水を含むものであり、これらを混合して溶液調製することで、アレルゲン除去用繊維処理剤を調製できる。各成分のそれぞれの組成は、キトサンが1～30重量部、有機酸が5～40重量部、任意成分である第四級アンモニウム塩が0～30重量部、アルコール類が0～40重量部及び界面活性剤が0～30重量部に対して、水を50～80重量部を添加して混合し溶液とすることでアレルゲン除去用繊維処理剤が調製される。

30

【0029】

次に本発明のアレルゲン除去用繊維処理剤を用いて、繊維にアレルゲン除去機能を付与する方法を説明する。

本発明のアレルゲン除去用繊維処理剤は、キトサン濃度として0.1～0.001重量%となる様に水で希釈し、アレルゲン除去機能を付与したい繊維を浸漬して十分に処理剤液を繊維に含ませた後、乾燥することにより簡便に加工処理をすることが可能である。キトサン濃度として、0.1重量%より高濃度溶液で処理する場合、キトサンの吸着処理に偏りが生じる等の影響で、十分なアレルゲン除去機能が付与されない場合がある。また、0.001重量%より低濃度溶液を用いた場合、キトサン吸着量が不十分で、アレルゲン除去機能が低い場合がある。

40

具体的には、直径約40cmの洗面器であれば、水3Lに対して本発明のアレルゲン除去用繊維処理剤(キトサン3.3%含有)を3g加え良く攪拌した後、Tシャツ3枚分(約400g)に相当する衣類を入れ、良く揉みこみながら液を染み込ませ、手搾りあるいは洗濯機の脱水機能を用いて脱水して通常通り洗濯物として干せば、アレルゲン除去機能を付与することができる。

さらには、全自動洗濯機の場合、柔軟剤投入口に本発明のアレルゲン除去用繊維処理剤

50

(キトサン10重量%含有溶液)を10g入れ、濯ぎの水量が30~10Lとなる様に投入衣類重量の調整あるいは洗濯機の濯ぎ水量設定を行い、当該処理対象の衣類等を通常の自動洗濯を行えば、濯ぎ水に希釈されながら投入され、そのまま濯ぎ工程中に衣類にアレルゲン除去用繊維処理剤が染み込みそのまま脱水されるため、脱水後、通常通り洗濯物として干すことにより衣類等にアレルゲン除去機能を付与することができる。

また、当該アレルゲン除去用繊維処理剤を、水を主成分とする溶媒でキトサン濃度として0.1~0.001重量%の希釈液を調製し、繊維素材に対し、この希釈液をスプレーによる噴霧添加することで、簡便に繊維素材にアレルゲン除去機能を付与できる。スプレーによる噴霧添加方法は、特に乾燥工程を実施する必要がなく自然乾燥により、アレルゲン除去機能を付与した繊維素材を調製できる。

10

【0030】

アレルゲン除去機能付与繊維として適用できる繊維材料は特に限定されるものではなく、衣服等に用いられる繊維生地、フィルター等に用いられる繊維織布等に用いることができる。繊維素材としては、綿、絹、麻、ウール、セルロース等の天然素材、ポリエステル、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成繊維に対し、アレルゲン除去機能を付与した繊維素材とすることができる。すなわち、本発明のアレルゲン除去用繊維処理剤は、肌着、靴下、ブラウス等の一般衣料や、生地団カバー、枕カバー、生地団綿等の寝具関連繊維、包帯、ガーゼ等の医療関連繊維、あるいは、ぬいぐるみ等の玩具関連繊維、または、エアコンや空気清浄器のフィルター等へのアレルゲン除去機能付与に好適に用いることができる。

20

【実施例】

【0031】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。

[製造例1] 重量平均分子量約30,000のキトサンの調製

3mm角のチップ状に粗粉碎したベニズワイガニの乾燥カニ殻1kgに対して8%(w/w)濃度の水酸化ナトリウム水溶液10kgを加え、攪拌しながら80℃で2時間加熱し脱タンパクを行った。反応終了後、水を用いて洗液がのpHが8以下になるまで洗浄した。その後、水分が10%以下になるまで80℃で乾燥した。乾燥後、10%(w/w)塩酸6kgを投入し、70℃で3時間攪拌しながら加熱し脱カルシウム処理を行った。反応終了後、水を用いて洗液がのpHが6以上になるまで洗浄した後、水分が10%以下になるまで80℃で乾燥することで乾燥キチンを得た。

30

得られた乾燥キチン500gに対して、50%(w/w)水酸化ナトリウム溶液2kgを加え均一に混合した後、110℃で3時間反応させることにより脱アセチル化を行った。反応終了後、水を用いて洗液のpHが8以下になるまで洗浄した後、水分が10%以下になるまで80℃で乾燥することで、重量平均分子量約30,000のキトサンを得た。

得られたキトサンについて下記分析条件にて、重量平均分子量、粘度、脱アセチル化度を求めたところ、重量平均分子量31,000、粘度6mPa・s、脱アセチル化度95%であった。

【0032】

[製造例2] 重量平均分子量約100,000のキトサンの調製

3mm角のチップ状に粗粉碎したベニズワイガニの乾燥カニ殻1kgに対して6%(w/w)濃度の塩酸を10kgを加え、攪拌しながら70℃で1時間加熱し脱カルシウム処理を行った。反応終了後、水を用いて洗液がのpHが6以上になるまで洗浄した。その後、水分が10%以下になるまで80℃で乾燥した。乾燥後、8%(w/w)水酸化ナトリウム水溶液を10kgを投入し80℃で3時間攪拌・加熱し、脱タンパク処理を行った。反応終了後は、水を用いて洗液がのpHが8以下になるまで洗浄した後、水分が10%以下になるまで80℃で乾燥することで乾燥キチンを得た。

40

得られた乾燥キチン500gに対して、50%(w/w)水酸化ナトリウム溶液2kgを加え均一に混合した後、110℃で3時間反応させることにより脱アセチル化を行った。反応終了後、水を用いて洗液のpHが8以下になるまで洗浄した後、水分が10%以下

50

になるまで 80 で乾燥することで、重量平均分子量約 100,000 のキトサンを得た。

得られたキトサンについて下記分析条件にて、重量平均分子量、粘度、脱アセチル化度を求めたところ、重量平均分子量 98,000、粘度 9 mPa・s、脱アセチル化度 87% であった。

【0033】

上述の製造例で得られたキトサンの回転粘度、脱アセチル化度、平均重量分子量を測定した。回転粘度は、キトサンを 0.5% 酢酸水溶液に 0.5% (w/w) になる様に溶解し、液温 20 にて、B 型回転粘度計で粘度を測定した。キトサンの脱アセチル化度はトルイジンブルーを指示薬として、1/400N ポリビニル硫酸カリウム液を用いるコロイド滴定で求めた。キトサンの分子量は、昭和電工社製のプルラン標準 (Shodex STANDARD P82) を標準試料に用い、下記表の条件にて GPC 法で測定した。

【0034】

[GPC 測定条件]

カラム：TSK-gel GMPWXL (7.8mm x 30cm)

TSK-gel G2500PWL (7.8mm x 30cm)

ガードカラム：TSK-guardcolumn PWXL (6.0mm x 4.0cm)

移動相：0.2M 酢酸 - 酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 4.0)

流速：1.0 mL/min.

温度：40

検出器：RI

【0035】

[実施例 1]

製造例 1 によるキトサン (重量平均分子量 31,000、粘度 6 mPa・s、脱アセチル化度 95%) 30g に水 231mL を加え、攪拌しながらクエン酸 39g を徐々加え溶解し、pH 2.5 のアレルゲン除去用繊維処理剤を得た。

【0036】

[実施例 2]

製造例 2 によるキトサン (重量平均分子量 98,000、粘度 9 mPa・s、脱アセチル化度 87%) 3g に水 93.7mL を加え、攪拌しながら 50% (w/w) 乳酸 3.3g を徐々加え溶解し、pH 6 のアレルゲン除去用繊維処理剤を得た。

【0037】

[試験例 1] ダニアレルゲンのゼータ電位測定

実験にはダニ抗原は、精製ダニ抗原 rDerf11 (アサヒフードアンドヘルスケア(株)製) を用いた。ダニ抗原濃度は、100 μg/mL になるよう蒸留水で希釈した。ダニ抗原のゼータ電位の測定は、顕微鏡電気泳動装置 (ZEEMOM、マイクロテックニチオン製) で行った。精製ダニ抗原 rDerf2 は、レーザー光を用いることで微少な粒子として確認できることがわかった。そのため、顕微鏡電気泳動法でゼータ電位を測定することができた。

結果を図 2 に示す。図から明らかなようにダニアレルゲンは、(a) 水道水 (実験に使用した水は、浄水器 (東レ製：トレビーノカセッティ 203X) で処理し、オートクレーブ滅菌をおこなった桐生市水道水で作製した)、(b) 酸性汗液 (JIS L0848)、(c) アルカリ性汗液 (JIS L0848) とともに負に帯電していることがわかった。汗液などのイオン強度の大きい溶液の中ではダニアレルゲンのゼータ電位が小さくなると予想したが、結果から負の帯電を維持していることがわかった。特に、アルカリ性汗液中では大きく負に帯電していた。これは、通常のタンパク質の変化と同じ傾向である。

【0038】

[試験例 2] 加工綿布のゼータ電位測定

試験に用いる綿布は堅ろう度用綿布 (JIS L0803) を使用した。アレルゲン除去用繊維処理剤として実施例 1 のキトサン溶液を水道水で希釈しキトサン 0.1 重量% 溶液とした。綿布の加工方法は、試験綿布 1.5g に対して、実施例 2 のキトサン 0.1 重量% 液 3

10

20

30

40

50

0 mLを加えて、水温を50 に保ちながら、時々攪拌した。10分後、綿布を取り出し、絞った後、55 で十分に乾燥させて加工綿布を作製した。

未加工綿布（JIS堅ろう度白布）と本発明品で加工した綿布のゼータ電位を測定した。

各試験布をミキサー（ワンダーブレンダー 大阪ケミカル製）にして粉碎した。粉碎試料を水中に分散し、ゼータ電位を測定した。実験に使用した水は、浄水器（東レ製：トレビーノカセットィー203X）で処理し、オートクレーブ滅菌をおこなった桐生市水道水で作製した。尚、これらの作製した水に微粒子などの夾雑物がないことをゼータ電位測定装置のレーザー光下で確認した。

結果を図3に示す。未加工綿布はゼータ電位 - 10 mV にピークが確認でき、表面電位は負に帯電していることがわかった（図3（a））。一方、キトサン加工綿布（本発明品による加工処理品）は、ゼータ電位 + 15 mV と大きく正に帯電することがわかった（図3（b））。これらのゼータ電位測定の結果から、本発明品により綿布を大きく正に帯電させることが可能で、負に帯電しているダニアルレグンの吸着除去が期待できることが予想された。

【 0 0 3 9 】

[試験例 3] キトサン加工濃度比較試験

キトサン加工による綿布のカチオン化度を測定した。試験に用いる綿布は堅ろう度用綿布（JIS

L0803）を使用した。また、家庭で洗濯処理後にキトサン加工を行うことを想定し、堅ろう度洗濯試験（JIS L0844）を参考に洗濯処理を行った綿布も用意した。

アレルゲン除去用繊維処理剤として実施例1のキトサン溶液を水道水で希釈しキトサン濃度で0.1%（w/w）溶液、0.01%（w/w）溶液、0.001%（w/w）溶液を調製した。ブランク液として、水道水を用いた。

綿布の加工方法は、試験綿布1.5gに対して、実施例2のアレルゲン除去用繊維処理剤を希釈して調製したキトサン希釈液（0.1%（w/w）溶液、0.01%（w/w）溶液、0.001%（w/w）溶液）を30mLを加えて、水温を50 に保ちながら、時々攪拌した。10分後、綿布を取り出し、絞った後、55 で十分に乾燥させて加工綿布を作製した。また、家庭で洗濯処理後にキトサン加工を行うことを想定し、堅ろう度洗濯試験（JIS L0844）を参考に洗濯処理を行った綿布も用意し、同様の操作によりキトサン加工処理綿布を調製した。

実施例2に係るキトサン溶液で処理した綿布の表面加工処理度を、綿布の染色による方法で比較した。染色には、アニオン性の染料であるDirect Blue 86（以下、DB86 東京化成工業製）を使用した。染色液は、DB86濃度0.1mg/Lに調整した溶液を用いた。染色は0.5gの綿布に対して、染色液5mLを加えて10分程室温で保持した後、水道水でよく洗浄した。乾燥後、それぞれの綿布について分光測色器を用いてK/S値を測定して、染色の程度から加工綿布のキトサン処理によるカチオン化度を測定した。これは、DB86がアニオン性の染料であり、表面が大きく正に帯電している綿布には濃く染まる性質を利用したキトサン処理によるカチオン化度の評価方法である。K/S値は反射率とは異なり、色剤層の性質を数値化したもので、色を濃度で見る数値と解釈できる。反射率は値が高いほど色濃度は低くなり、値が低いほど色濃度は高くなるが、K/S値は値が高いほど色濃度は高くなり、値が低いほど色濃度は低くなる。つまり、K/S値の数値が高ければ染色濃度が高くなる。また、このことは繊維表面のカチオン化度と高い相関があることは知られている。すなわち、キトサン処理に基づくカチオン化度が大きい綿布は染色度が高く濃色になるため、K/S値が高く表れる。なお、K/S値は、Kubelka-Munk式： $K/S = (1 - R)^2 / 2S$ （K：光の吸収係数、S：光の散乱係数、R：表面反射率）で定義される表面色濃度の指数である。

実施例2のキトサン溶液による各種キトサン濃度溶液処理綿布のカチオン化度を、DB86で染色した綿布のK/S値による評価結果を図4に示す。K/S値が大きいほど濃色に染色されており、綿布のカチオン化度が高い。図4からキトサン濃度0.1%溶液で処理した綿布が最も濃色であり、キトサン加工程度が大きい結果となった。洗濯後とは洗濯

処理した綿布に、各キトサン濃度の溶液によりキトサン加工したものである。洗濯処理は、界面活性剤がアニオンのため、洗濯処理後綿布表面は負に大きく帯電する。家庭での洗濯の場合、一般的には繊維表面の負帯電を中和するため柔軟剤が用いられている。キトサンは柔軟剤と同様のカチオン性の分子なので、洗濯処理を行うことで吸着力が高くなると予想される。結果は、キトサン濃度 0.01% 溶液による加工綿布は、洗濯処理後で K/S 値が高くなっており、染色ムラもなかった。キトサン濃度 0.001% 溶液による処理やブランク液処理ではわずかに染色される程度であった。以上の結果から、綿布を有効にカチオン化できるキトサン濃度は、キトサン濃度が 0.01 ~ 0.1% (w/w) 溶液が適当であることが判明した。

【 0 0 4 0 】

[試験例 4] アレルゲン除去用繊維処理剤のキトサン分子量の検討

実施例 1 (キトサン分子量約 3 万) 及び実施例 2 (キトサン分子量約 10 万) のアレルゲン除去用繊維処理剤を用いて綿布をキトサン溶液処理した場合の、処理綿布のカチオン化度を染色による K/S 値を用いて評価した。

アレルゲン除去用繊維処理剤として、実施例 1 (キトサン分子量約 3 万) 及び実施例 2 (キトサン分子量約 10 万) を、それぞれキトサン濃度で 0.01% (w/w) に水道水にて希釈して処理液を調製した。ブランク液として、水道水を用いた。試験に用いる綿布は堅ろう度用綿布 (JIS L0803) を使用した。

綿布の加工方法は、アレルゲン除去用繊維処理剤として実施例 1 及び 2 を用い、それぞれキトサン濃度で 0.01% (w/w) の溶液を用いた以外は、試験例 3 と同様の操作で、綿布のキトサン加工処理を行った。また、洗濯によるキトサン処理による堅ろう性を確認するため、キトサン加工処理済み綿布を、洗濯洗剤を用いた通常の洗濯処理を行った洗濯処理後綿布も調製して試験試料とした。

得られた加工綿布を、試験例 3 と同様の操作にて染色処理し、それぞれの綿布について分光測色器を用いて K/S 値を測定することにより、加工綿布のキトサン処理によるカチオン化度を測定した。

結果を図 5 に示す。実施例 1 (キトサン分子量約 3 万) 及び実施例 2 (キトサン分子量約 10 万) により処理した綿布はともに同程度の綿布のカチオン化度であり、分子量によるキトサン処理効果に違いはなかった。また、キトサン処理した綿布を洗濯した場合も、実施例 1 (キトサン分子量約 3 万) 及び実施例 2 (キトサン分子量約 10 万) で処理した綿布は、洗濯前よりカチオン化度の低下は認められたものの、ともに同程度の綿布のカチオン化度であり、分子量によるキトサン処理効果に違いはなかった。

高分子量キトサンは分子量が大きいため水への溶解度が低くなることに起因し、低分子量キトサンに比べて洗濯耐性が高いと考えていた。しかし、結果は高分子キトサン、低分子量キトサンともに洗濯によって同程度にカチオン化度が低下した。これは、洗濯において界面活性剤の存在により、高分子量キトサンも溶解するためであると考えている。そのため、肌着等の衣類表面へ加工したキトサンの効果は洗濯により失われることが推察される。このため、本発明のアレルゲン除去用繊維処理剤を肌着等の衣類に用いる場合は、洗濯毎に当該処理剤でキトサン処理してアレルゲン除去機能を付与する使用方法が好ましい。

【 0 0 4 1 】

[試験例 4] キトサン加工綿におけるダニアレルゲン除去効果

実施例 2 のアレルゲン除去用繊維処理剤を、水道水によりキトサン濃度で 0.1% (w/w) 及び 0.01% (w/w) の溶液を調製し、綿布加工処理溶液とした。ブランク液として、水道水を用いた。

試験に用いる綿布は堅ろう度用綿布 (JIS L0803) を使用した。また、家庭で洗濯処理後にキトサン加工を行うことを想定し、堅ろう度洗濯試験 (JIS L0844) を参考に洗濯処理を行った洗濯後綿布も試験綿布とした。

試験綿布の加工方法は、各試験綿布 1.5 g に対して、実施例 2 のアレルゲン除去用繊維処理剤を希釈して調製したキトサン希釈液 (0.1% (w/w) 溶液及び 0.01% (w/w) 溶液) を 30 mL を加えて、水温を 50 に保ちながら、時々攪拌した。10分

10

20

30

40

50

後、綿布を取り出し、絞った後、55 で十分に乾燥させて加工綿布をそれぞれ作製した。

ダニアレルゲン除去効果試験は、加工綿布を後述するダニアレルゲン溶液で処理し、加工綿布のキトサン処理により正に帯電させた繊維表面にダニアレルゲンを静電的に付着させ、ダニアレルゲン溶液中に残存するダニアレルゲンの濃度を測定することで評価した。

ダニアレルゲン溶液は、精製ダニ抗原 rDerfII (アサヒフードアンドヘルスケア(株)製)を用い、ダニ抗原濃度が100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ になるよう蒸留水で希釈し、ダニアレルゲン溶液とした。

各加工綿布0.5gを約10mm×10mmに切断して、それぞれ50mLのサンプルチューブに入れ、各溶液(水道水、酸性汗液、アルカリ性汗液)5mLと上記ダニアレルゲン溶液を5 μL を加えた。よく攪拌してから、37、200rpmで2時間浸透させた。その後、0.45mmのフィルターで濾過し、その濾過液を評価試料(サンプル)とした。

10

繊維表面のカチオン化層によって除去されたダニアレルゲン濃度を評価する方法として、酵素標識した抗体との抗原抗体反応を利用して定量的に検出する酵素免疫測定法で行った。今回行った方法は、ダニアレルゲン汚染測定の国際的スタンダードであり、以下に述べる測定原理から、一般にサンドイッチ法(非競合法)と呼ばれる方法である。

マイクロプレートのウェルの固相に、あらかじめ目的物質であるダニ抗原(コナヒョウヒダニ)に対する抗体を結合させておく。これにサンプルを添加すると、サンプル中の目的物質が抗原抗体反応により固相に結合する。夾雑物を洗い流した後、酵素標識した第二の抗体を添加すると再度抗原抗体反応が起こり、「固相化抗体/目的物質/酵素標識抗体」のサンドイッチ構造が構築される。ここで遊離の酵素標識抗体を洗い流し、発色基質を添加すると、サンドイッチ構造の量(すなわちサンプル中の目的物質量)に比例して発色反応が起こる。生成した発色物質の吸光度を吸光度計で読み取り、濃度既知の標準品を用いて作製した標準曲線からサンプル中の目的物質量を定量する。

20

ダニアレルゲンの測定は、ダニアレルゲン測定試薬TAC(R) DerfII ELISA KIT(和光純薬工業製)を用いて常法により行った。検量線は、ダニ抗原濃度50、25、12.5、6.25、3.13、1.56、0.78ng/mL溶液の測定値から作成した。以下に測定操作の概要を示す。

【0042】

＜酵素免疫測定法測定操作の概要＞	
抗体固相化 96 ウェル乾燥プレート	↵
洗浄 3 回 (* 洗浄液量の目安 : 350 μ l/well \times 3 回)	↵
希釈検体又は Der f2 標準溶液 100 μ L	↵
攪拌、室温、1 時間静置反応	↵
洗浄 3 回	↵
HRP 結合抗 Der f2 抗体 100 μ L	↵
攪拌、室温、1 時間静置反応	↵
洗浄 3 回	↵
発色液 (TMB) 100 μ L	↵
攪拌、室温、20 分間静置反応	↵
反応停止液 100 μ L	↵
攪拌	↵
吸光度測定 (主波長 450nm/副波長 620nm)	

10

20

【 0 0 4 3 】

各処理綿布のダニアレレルゲンの除去の結果を図 6 に示す。洗濯処理後 0.01% のキトサン溶液で加工した綿布が、中性液でダニアレレルゲンが検出されず (ND ; 未検出)、最もダニアレレルゲン除去効果が高いことが明らかとなった。洗濯処理後 0.1% キトサン加工綿布では、アルカリ性汗液、酸性汗液で除去できたが、中性 (水道水) では除去できなかった。これは、キトサンが均等に綿布繊維表面に吸着加工されず、繊維表面のカチオン電荷分布が均一でないことに起因し、ダニアレレルゲンを吸着できる部分に偏りが生じたためと考えられる。各汗液ではイオン強度が高いため、繊維表面の電位分布の偏りが打ち消され、打ち消される方向に働いたため、ある程度のダニアレレルゲン吸着が得られたものと推察している。洗濯処理した綿布 (洗濯後綿布) は、酸性汗液でのダニアレレルゲン除去効果が高まった。以上の結果から、本発明のアレルゲン除去用繊維処理剤は、キトサン濃度として 0.01 ~ 0.1% (w/w) で繊維素材を処理することにより、ダニアレレルゲンを吸着除去する機能を付与できることが明らかとなった。本発明のアレルゲン除去用繊維処理剤は、洗濯した繊維素材に対してより一層のアレルゲン除去機能を発揮することから、洗濯して繰り返し使用する肌着等の衣類への適用が好ましいと考えられる。

30

【 符号の説明 】

【 0 0 4 4 】

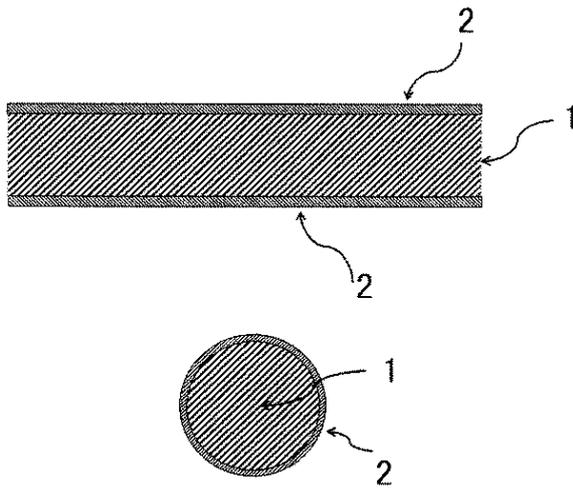
- 1 綿繊維
- 2 キトサン層
- 3 水道水 (中性) 中のダニアレレルゲンのゼータ電位
- 4 酸性汗液中のダニアレレルゲンのゼータ電位
- 5 アルカリ汗液中のダニアレレルゲンのゼータ電位
- 6 綿布のゼータ電位
- 7 キトサン加工 (本発明品) 済みの綿布のゼータ電位
- 8 高分子キトサン加工の洗濯処理前の DB 86 の染色における K/S 値
- 9 高分子キトサン加工の洗濯処理後の DB 86 の染色における K/S 値
- 10 未処理綿布 (ブランク) の DB 86 の染色における K/S 値
- 11 低分子キトサン加工の洗濯処理前の DB 86 の染色における K/S 値

40

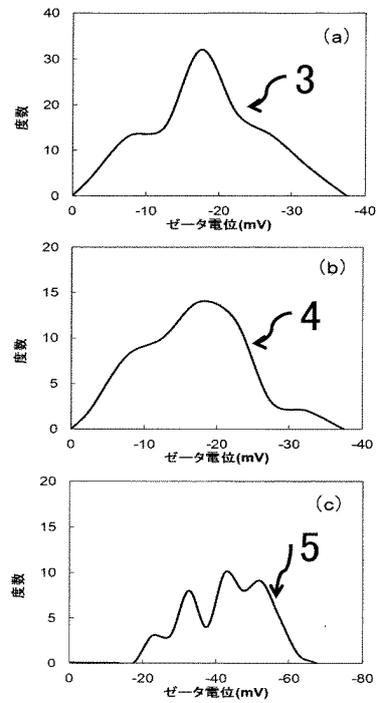
50

- 1 2 低分子キトサン加工の洗濯処理後の DB 8 6 の染色における K / S 値
- 1 3 未処理綿布 (ブランク) の DB 8 6 の染色における K / S 値

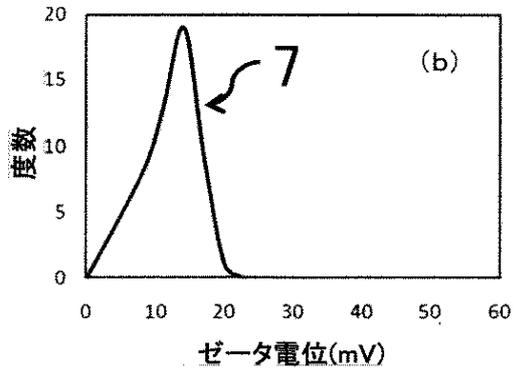
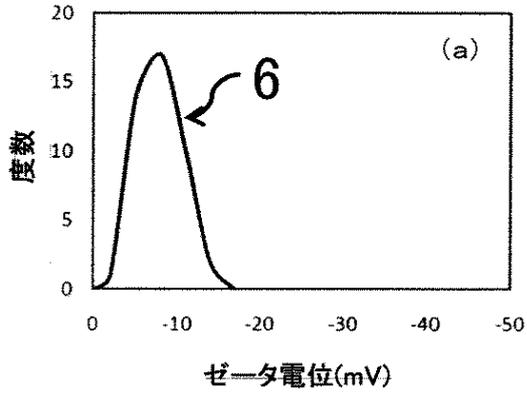
【 図 1 】



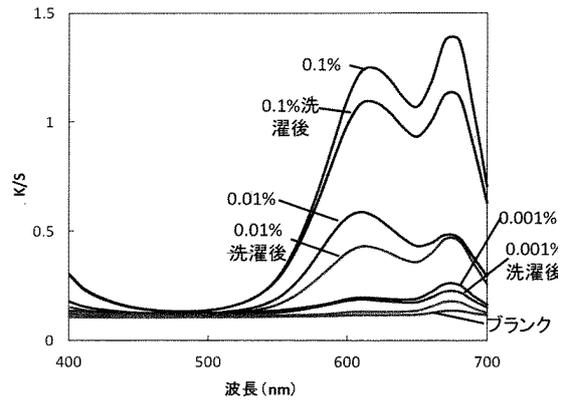
【 図 2 】



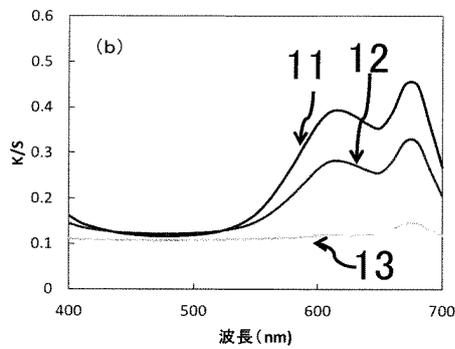
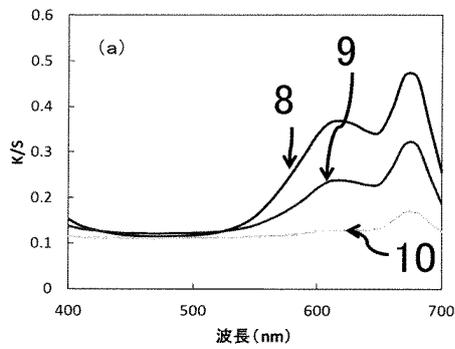
【 図 3 】



【 図 4 】



【 図 5 】



【 図 6 】

	中性	酸性汗液	アルカリ性汗液
0.1%キトサン加工	2.119	1.066	1.024
0.01%キトサン加工	ND	1.543	ND
ブランク	2.034	1.09	0.873
洗濯後0.1%加工	1.637	ND	ND
洗濯後0.01%加工	ND	ND	ND
洗濯後ブランク	0.785	ND	0.862
溶液のみ	>50	>50	>50

濃度 (ng/mL)

フロントページの続き

(72)発明者 前崎 祐二

群馬県高崎市岩鼻町219 日本化薬フードテクノ株式会社内

(72)発明者 伊藤 久夫

群馬県桐生市相生町2丁目620番地 株式会社アート内

審査官 春日 淳一

(56)参考文献 特開2006-052374(JP,A)

特開平08-199478(JP,A)

国際公開第2014/038620(WO,A1)

特開2006-265116(JP,A)

特開2012-026054(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)

D06M13/00-15/715

A01N1/00-55/08

57/00-65/48

A01P1/00-23/00