

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4749659号
(P4749659)

(45) 発行日 平成23年8月17日(2011.8.17)

(24) 登録日 平成23年5月27日(2011.5.27)

(51) Int. Cl.		F I	
DO6M 15/21	(2006.01)	DO6M 15/21	
DO6M 15/653	(2006.01)	DO6M 15/653	
CO8F 2/44	(2006.01)	CO8F 2/44	A
CO8F 290/14	(2006.01)	CO8F 290/14	

請求項の数 4 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願2003-204114 (P2003-204114)</p> <p>(22) 出願日 平成15年6月24日(2003.6.24)</p> <p>(65) 公開番号 特開2005-15748 (P2005-15748A)</p> <p>(43) 公開日 平成17年1月20日(2005.1.20)</p> <p>審査請求日 平成18年6月1日(2006.6.1)</p>	<p>(73) 特許権者 000188951 松本油脂製菓株式会社 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号</p> <p>(74) 代理人 100094145 弁理士 小野 由己男</p> <p>(74) 代理人 100117422 弁理士 堀川 かおり</p> <p>(72) 発明者 藤本 克也 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本 油脂製菓株式会社内</p> <p>(72) 発明者 伊藤 誠二 大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本 油脂製菓株式会社内</p>
---	--

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維用処理剤およびその処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

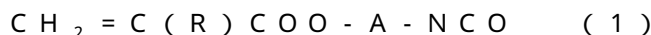
活性水素を有する官能基としてアミノ基を含むポリシロキサン重合体に重合性不飽和基含有イソシアネート化合物が化学結合して得られ、前記アミノ基の封鎖率が5%超である反応性シロキサン重合体(A)と、

ラジカル重合可能な二重結合を有するビニル基含有モノマー(B)とを、

前記ビニル基含有モノマー(B)がモル比で前記反応性シロキサン重合体(A)の10%以上にして開始剤存在下で繊維に処理する方法。

【請求項2】

前記重合性不飽和基含有イソシアネート化合物が下記式(1)で示される化合物である、請求項1に記載の方法。



但し、Rは水素原子、メチル基、エチル基、Aは炭素数2~12のアルキレン基

【請求項3】

前記アミノ基の封鎖率が80%以上である、請求項1または2に記載の方法。

【請求項4】

請求項1~3のいずれかの方法で得られる繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、繊維の加工剤として使用されるシロキサン重合体に効率良くラジカル重合可能な二重結合を有するビニル基含有モノマーを導入することで、他のビニルモノマーとの共重合体を容易に得ることができ、繊維に対して耐久性を有するシロキサン重合体を得ることができる。また、アミノ基を有するシロキサン重合体に用いた場合は、アミノ基を効率よく封鎖し、熱による着色防止性に優れるシロキサン重合体を得ることができる。

【0002】

【従来の技術】

従来、繊維加工の分野において、シロキサン重合体が、柔軟性および伸縮性に優れることから繊維の柔軟剤として多岐にわたり使用されている。シロキサン重合体の繊維に対する耐久性を発現させる方法として、一般的にはシロキサン重合体とバインダー樹脂を併用加工する方法やシロキサン重合体とバインダー樹脂の共重合体を繊維に処理することで耐久性を発現する方法がある。しかし、シロキサン重合体とバインダー樹脂の併用加工は、シロキサン重合体と樹脂の加工比率の調整が困難である。例えば、シロキサン重合体とバインダー樹脂の比率において、シロキサン重合体の比率が高い場合は、耐久性に乏しくまた逆に低い場合は重合体の風合が十分に発現せず、風合が粗硬になる。さらに、加工液の併用安定性がしばしば問題になる。

シロキサン重合体とバインダー樹脂との共重合体を得る場合は、シロキサンモノマーにラジカル重合可能な二重結合を有するビニル基含有モノマーを導入し、高分子化後ビニルモノマーを共重合していくのが一般的であるが、反応が多岐に渡り、汎用性に欠けるため工業的には非常に不利である。

また、アミノ基を含有するシロキサン重合体（以下と表記アミノ変性シリコーン）は、アミノ基が熱によって変化しやすいために白物では黄変、色物では変色といったトラブルをもつ欠点を有する。そのため、一般的にはアミノ基を封鎖する方法が取られている。

例えば、酸無水物、カルボキシル基含有化合物、エポキシ基含有化合物などが挙げられるが、反応性に乏しく、また反応に高熱を必要とし工業的には有利ではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、活性水素を有するシロキサン重合体に重合性不飽和基含有イソシアネート化合物を反応させることで、効率良くラジカル重合可能な二重結合を有するビニル基含有モノマーを導入し、他のビニルモノマーとの共重合体を容易に得ることができ、かつ繊維材料に加工した時、耐久性のある柔軟性を付与することができる。また、アミノ変性シリコーンに用いた場合は、アミノ基を効率よく封鎖し、熱による着色防止性および柔軟性に優れるアミノ変性シリコーンを得ることができる。

従って、本発明は上記のような従来技術の問題点を解決し、工業的に簡易かつ安価に、また、環境汚染を生じることなくシリコーン骨格にラジカル重合可能な二重結合を有するビニル基含有モノマーを導入でき、他のビニルモノマーの共重合体を提供する。また、アミノ基を有するシリコーンのアミノ基を効率よく封鎖し、熱による着色防止性および柔軟性に優れるアミノ変性シリコーンを提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】

前述の課題を達成するために、シロキサン重合体とビニルモノマーの共重合体およびアミノ変性シリコーンのアミノ基封鎖方法を鋭意検討した結果、活性水素を有するシロキサン重合体に重合性不飽和基含有イソシアネート化合物を反応させて得られる反応性シロキサン重合体が他のビニルモノマーと容易に共重合が可能であることを見出し、本発明に到達した。

また、アミノ変性シリコーンに重合性不飽和基含有イソシアネート化合物を反応させることで、容易にアミノ基が封鎖されたアミノ変性シリコーンが見出され、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、活性水素を有する官能基としてアミノ基を含むポリシロキサン重合体に重合性不飽和基含有イソシアネート化合物が化学結合して得られ、前記アミノ基の

10

20

30

40

50

封鎖率が5%超である反応性シロキサン重合体(A)と、ラジカル重合可能な二重結合を有するビニル基含有モノマー(B)とを、前記ビニル基含有モノマー(B)がモル比で前記反応性シロキサン重合体(A)の10%以上にして開始剤存在下で繊維に処理する方法を提供する。

また、このような方法で得られる繊維を提供する。

【0005】

本発明では繊維材料を加工の対象として用いる。繊維材料としてはポリアラミド系繊維、ポリエステル系繊維、アクリル繊維、ポリオレフィン系繊維、ウレタン系繊維、レーヨン、綿、獣毛繊維などを挙げることができる。

これらの単独であっても複合されていても良い。用いる繊維の形態としては糸状、綿状、織編物、立毛布、不織布等が挙げられる。

10

【0006】

本発明の活性水素を有するシロキサン重合体とは、アミノ変性シリコーン、シラノール基変性シリコーン、カルボキシル基変性シリコーン、ハイドロジェンポリシロキサンなどを挙げる事ができる。活性水素の位置はシロキサン重合体の側鎖あるいは末端のいずれか分子骨格中にひとつ以上存在すれば良い。さらに、2種類以上の活性水素が同一シロキサン重合体の骨格に存在していても良い。本発明ではこのようなシロキサン重合体をそれぞれの単独で、または2種類以上を併用して、使用することができる。さらに本発明のこのようなシロキサン重合体の、活性水素数、分子量、粘度については特に限定しない。

【0007】

本発明の重合性不飽和基含有イソシアネート化合物としては化1に示したものが好ましく、例えば2-メタクリロイルオキシエチレンイソシアネートおよびメタクリロイルイソシアネートを挙げる事ができる。

20

【0008】

本発明の反応性シロキサン重合体(A)は、活性水素好ましくはアミノ基を有するシロキサン重合体と重合性不飽和含有イソシアネート化合物を、常温で反応させることにより得られる。例えば、アミノ変性シリコーンを例に挙げると、温度計還流冷却機及び攪拌機を備えた、容量1リットルの反応機中にアミノ変性シリコーンを常温で攪拌しながら、2-メタクリロイルオキシエチレンイソシアネート(或いはメタクリロイルイソシアネート)を添加する事で、重合性不飽和基が化学結合した反応性シロキサン重合体を得ることができる。

30

アミノ変性シリコーンに重合性不飽和基含有イソシアネート化合物を反応させる量は、任意の割合でよいが、本発明の目的である耐久性向上には、重合性不飽和基含有イソシアネート化合物はシリコーンの活性水素に対して飽和量が好ましい。過飽和量以上では、目的である反応以外の反応が起こる可能性があり、好ましくなく、アミノ基の封鎖率が5%以下では、目的とするラジカル重合可能なビニル基含有モノマーの導入が十分ではなく、他のビニルモノマーとの共重合性あるいは耐久性に十分な効果を与えない。また、着色防止性を考慮した場合は、アミノ基の封鎖率は80%以上必要である。

本発明において、反応性シロキサン重合体とビニル基含有モノマーの共重合体(C)の合成は、溶液重合法で開始剤を用いてラジカルを発生させることで合成することができる。具体的には、温度計還流冷却機及び攪拌機を備えた、容量1リットルの反応機中に反応性シロキサン重合体とビニル含有モノマーを溶解させ、開始剤添加後反応させることで得ることができる。また、反応性シロキサン重合体とビニル基含有モノマーの比は任意の割合で良いが、好ましくは反応性シロキサン重合体に対して10%以上が良い。ビニル基含有モノマーが10%未満だと十分なグラフト化が期待できない。

40

また、ビニル基含有モノマー(B)は、エチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6ヘキサンジオールジアクリレート、2-ヒドロキシメタクリレート、2-ヒドロキシアクリレート、グリセリンジメタクリレート、グリセリントリメタクリレート、グリセリンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレ

50

ート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸イソオクチル、アクリル酸n-オクチル、アクリル酸イソノニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸亜鉛、アクリル酸2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸ターシャリーブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸2-ヒドロキシプロピル、アクリロニトリル、アクリルアミド、スチレンが挙げられる。

これらのビニル基含有モノマーは1種類単独でも2種類以上混合しても使用することができる。

10

【0009】

本発明の重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモン、過酸化水素、過酸化ベンゾイルなどの過酸化物、硫酸第二セリウムアンモニウム、硝酸第二セリウムアンモニウムなどのセリウムアンモニウム塩、
、
-アゾビスイソブチロニトリル、2,2-アゾビス(2-アミノジノプロパン)・2塩酸塩などが挙げられ、これらの開始剤は1種類単独でも2種類以上混合しても使用することができる。

【0010】

本発明の繊維加工方法としては、従来公知の方法でよく具体的にはスプレー法、パッド法、吸尽法、コーティング法等が挙げられる。一般にパッド法の場合、繊維材料を請求項に示される繊維処理液を浸漬し、マングル絞った後、約100前後で乾燥し、110~170で1~2分間キュアリングすれば良い。

20

【0011】

【実施例】

以下、本発明の実施例を示し、本発明を更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。

本発明で評価した加工工程、耐洗濯耐久性、黄変性、風合は次の通りである。実施例中の部及び%は、それぞれ重量部、重量%を示し、耐洗濯耐久性、黄変性、風合は、以下の方法で測定した。綿ブロード40Sでの評価結果を表1に示した。

洗濯耐久性

30

JIS103法に従い、洗濯10回を繰り返した後、風合を確認した。

黄変性

黄変度(YI) ; 水処理の加工上りを基準として、分光色彩計にて測色CLR-7100F(島津製作所製)。+数値が高い程黄変性大。

風合

専門検査員10名の触感観察により判断した。その基準は次の通りである。

:ドライ感がある、 :若干ドライ感がある、x:ヌメリ感がある。

加工条件

(加工条件) 試験布:綿ブロード40S

40

パディング:2回浸漬 2回絞り、絞り率 83%

乾燥:100℃ x 3分

キュアリング:170℃ x 1分

【0012】

合成例1

温度計還流冷却機及び攪拌機を備えた容量3リットルの反応機中に、アミノ変性シリコン(25の粘度:1520mPa·S、アミン価:31)300部、2-メタクリロイルオキシエチレンイソシネート21部添加し、常温で1時間反応後アミン価が3.2に

50

なったことを確認し、乳化剤 100 部（ポリオキシエチレンアルキルエーテル 炭素数：12～14、エチレンオキサイド付加モル数：7モル）を投入し、十分攪拌を行ったあと、乳化水 600 部投入し、40%のシリコンエマルジョン水分散体を得た。

合成例 2

温度計還流冷却機及び攪拌機を備えた容量 3 リットルの反応機中に、アミノ変性シリコン（25 の粘度：2100 mPa・S、アミノ価：33）300 部、2-メタクリロイルオキシエチレンイソシネート 21 g 添加し、常温で 1 時間反応後アミノ価が 3.7 になったことを確認し、乳化剤 100 部（ポリオキシエチレンアルキルエーテル 炭素数：12～14、エチレンオキサイド付加モル数：7モル）を投入し、十分攪拌を行ったあと、乳化水 600 部投入し、40%のシリコンエマルジョン水分散体を得た。

10

合成例 3

温度計還流冷却機及び攪拌機を備えた容量 3 リットルの反応機中に、過酸化ベンゾイル 0.5 部、軟水 510 部を投入し、80 で保持した反応機に、合成例 2 で得られたシリコンエマルジョン 100 部、アクリル酸ブチル 100 部、乳化剤 7.0 部（ポリオキシエチレンアルキルエーテル 炭素数：12～14、エチレンオキサイド付加モル数：7モル）を 10 時間かけて滴下重合を行い、20%アクリル-シリコンエマルジョン水分散体を得た。

比較合成例 1

温度計還流冷却機及び攪拌機を備えた容量 3 リットルの反応機中に、アミノ変性シリコン（25 の粘度：1520 mPa・S、アミノ価 31）300 部、乳化剤 100 部（ポリオキシエチレンアルキルエーテル 炭素数：12～14、エチレンオキサイド付加モル数：7モル）を投入し、十分攪拌を行ったあと、乳化水 600 部投入し、40%のシリコンエマルジョン水分散体を得た。

20

比較合成例 2

温度計還流冷却機及び攪拌機を備えた容量 3 リットルの反応機中に、アミノ変性シリコン（25 の粘度：2100 mPa・S、アミノ価：33）300 部、乳化剤 100 部（アルキルエーテル 炭素数：12～14、エチレンオキサイド：7）を投入し、十分攪拌を行ったあと、乳化水 600 部投入し、40%のシリコンエマルジョン水分散体を得た。

【0013】

実施加工例を示した。重量%は純分換算比で示した。

30

参考例 1.	シリコーン水分散体 (合成例1)	5.0%	
参考例 2.	シリコーン水分散体 (合成例2)	5.0%	
参考例 3.	シリコーン水分散体 (合成例3)	5.0%	
実施例 4.	シリコーン水分散体 (合成例1)	5.0%	
	グリシジルジメタクリレート	1.0%	
	過硫酸カリウム	0.5%	
実施例 5.	シリコーン水分散体 (合成例2)	5.0%	10
	グリシジルジメタクリレート	1.0%	
	過硫酸カリウム	0.5%	
比較例 1.	シリコーン水分散体 (比較合成例1)	5.0%	
比較例 2.	シリコーン水分散体 (比較合成例2)	5.0%	
比較例 3.	シリコーン水分散体 (比較合成例1)	5.0%	
	グリシジルジメタクリレート	1.0%	
	過硫酸カリウム	0.5%	
比較例 4.	シリコーン水分散体 (比較合成例2)	5.0%	20
	グリシジルジメタクリレート	1.0%	
	過硫酸カリウム	0.5%	
比較例 5.	水処理		

【0014】

【表1】

綿ブロード 40S

テスト No.	風 合		加工上がり 黄変性
	加工上がり	洗濯耐久性	Δ YI
参考例 1	◎	◎	0.21
参考例 2	◎	◎	0.21
参考例 3	◎	◎	0.29
実施例 4	◎	◎	0.27
実施例 5	◎	◎	0.32
比較例 1	◎	×	3.21
比較例 2	◎	×	4.55
比較例 3	◎	×	5.44
比較例 4	◎	×	4.23
比較例 5	×	×	0.12

【0015】

以上の結果、本発明によれば、工業的に簡易的で安価に、また環境汚染を生じることなくシリコーン骨格にラジカル重合可能な官能基を導入でき、他のビニルモノマーの共重合体を提供する。また、繊維に処理した場合、耐久性のある柔軟性を付与できる。さらに、ア

ミノ基を有するシリコーンのアミノ基を効率よく封鎖し、熱による着色防止性に優れるアミノ変性シリコーンを提供できる。

【 0 0 1 6 】

【本発明の効果】

本発明によればシリコーン骨格にラジカル重合可能な官能基を導入でき、他のビニルモノマーの共重合体を提供する。また、アミノ基を有するシリコーンのアミノ基を効率よく封鎖し、熱による着色防止性に優れるアミノ変性シリコーンを提供できる。

フロントページの続き

(72)発明者 勘藤 芳弘
大阪府八尾市渋川町2丁目1番3号 松本油脂製菓株式会社内

審査官 吉備永 秀彦

(56)参考文献 特開平02-252721(JP,A)
特開平09-132621(JP,A)
特開平06-184257(JP,A)
特開平11-158779(JP,A)
特開昭60-259680(JP,A)
特開平07-033987(JP,A)
特開平02-154076(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 77/00- 77/62
C08F 2/00-299/08
D06M 15/00- 15/72
C08L 1/00-101/16
C08K 3/00- 13/08
CA/REGISTRY(STN)
JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamII)