

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4753062号  
(P4753062)

(45) 発行日 平成23年8月17日(2011.8.17)

(24) 登録日 平成23年6月3日(2011.6.3)

(51) Int. Cl. F I  
**CO8F 291/00 (2006.01)** CO8F 291/00  
**CO8F 2/00 (2006.01)** CO8F 2/00 C  
**CO8F 2/01 (2006.01)** CO8F 2/01  
**DO6M 14/22 (2006.01)** DO6M 14/22

請求項の数 12 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2001-137719 (P2001-137719)  
 (22) 出願日 平成13年5月8日(2001.5.8)  
 (65) 公開番号 特開2002-332321 (P2002-332321A)  
 (43) 公開日 平成14年11月22日(2002.11.22)  
 審査請求日 平成19年12月6日(2007.12.6)

(73) 特許権者 505374783  
 独立行政法人 日本原子力研究開発機構  
 茨城県那珂郡東海村村松4番地49  
 (74) 代理人 100089705  
 弁理士 社本 一夫  
 (74) 代理人 100140109  
 弁理士 小野 新次郎  
 (74) 代理人 100075270  
 弁理士 小林 泰  
 (74) 代理人 100080137  
 弁理士 千葉 昭男  
 (74) 代理人 100096013  
 弁理士 富田 博行  
 (74) 代理人 100092015  
 弁理士 桜井 周矩

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維物質を放射線グラフト重合処理する方法及びその装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

放射線グラフト重合を用いて糸状又は綿塊状繊維物質に重合性ビニルモノマーをグラフト重合する、繊維物質を放射線グラフト重合処理する方法であって、前記繊維物質に脱酸素状態で放射線を照射し、前記放射線を照射した繊維物質に脱酸素状態で重合性ビニルモノマーを含む液を貫流して接触させることを特徴とし、この際、前記放射線を照射した繊維物質に前記重合性ビニルモノマーを含む液を貫流して接触させる際、多孔円管の周囲に糸状繊維物質を巻き付けて形成した円筒状繊維物質形成体に、重合性ビニルモノマーを含む液を、多孔円管の中心軸に対して内向き又は外向きに前記孔を経て交互に貫流することにより接触させる、方法。

【請求項2】

放射線グラフト重合を用いて糸状又は綿塊状繊維物質に重合性ビニルモノマーをグラフト重合する、繊維物質を放射線グラフト重合処理する方法であって、前記繊維物質に脱酸素状態で放射線を照射し、前記放射線を照射した繊維物質に脱酸素状態で重合性ビニルモノマーを含む液を貫流して接触させることを特徴とし、この際、前記放射線を照射した繊維物質に前記重合性ビニルモノマーを含む液を貫流して接触させる際、円筒体であってその中心に多孔円管を有する円筒体の内部に綿塊状繊維物質を配置して形成した円筒状繊維物質形成体に、重合性ビニルモノマーを含む液を、多孔円管の中心軸に対して内向き又は外向きに前記孔を経て交互に貫流することにより接触させる、方法。

【請求項3】

前記円筒状繊維物質形成体を形成する際、前記繊維物質が糸状繊維物質の場合はチーズキャリヤ、綿塊状繊維物質の場合はルーズキャリヤ、布状繊維物質の場合はビームキャリヤに支持させる、請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記重合性ビニルモノマーがグラフト重合時に予め機能性官能基を有するか、又は前記重合性ビニルモノマーを前記繊維物質にグラフト重合後に該モノマーに機能性官能基が導入される、請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の方法。

【請求項 5】

前記繊維物質が、セルロース系繊維、鉱物系繊維、動物性繊維、合成繊維、再生繊維又はそれらの混合繊維を材質とする、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 6】

放射線グラフト重合を用いて糸状又は綿塊状繊維物質に重合性ビニルモノマーをグラフト重合する放射線グラフト重合処理装置であって、  
前記繊維物質をグラフト重合処理するためのグラフト重合処理槽、  
前記グラフト重合処理槽内の繊維物質及び重合性ビニルモノマーを含む液を加熱及び/又は冷却するための加熱/冷却系、  
前記グラフト重合処理槽を脱気し減圧状態にするための真空系、  
前記グラフト重合処理槽に不活性ガスを供給するための不活性ガス供給系、及び  
前記繊維物質に前記重合性ビニルモノマーを含む液を貫流して接触させるためのポンプを備え、  
前記グラフト重合処理槽内の繊維物質に脱酸素状態で前記重合性ビニルモノマーを含む液を貫流して接触させ、前記繊維物質が、多孔円管の周囲に糸状繊維物質を巻き付けて形成した円筒状繊維物質形成体として前記グラフト重合処理槽内に配置され、該円筒状繊維物質形成体に、前記重合性ビニルモノマーを含む液を、多孔円管の中心軸に対して内向き又は外向きに前記孔を経て交互に貫流することにより接触させる、装置。

20

【請求項 7】

放射線グラフト重合を用いて糸状又は綿塊状繊維物質に重合性ビニルモノマーをグラフト重合する放射線グラフト重合処理装置であって、  
前記繊維物質をグラフト重合処理するためのグラフト重合処理槽、  
前記グラフト重合処理槽内の繊維物質及び重合性ビニルモノマーを含む液を加熱及び/又は冷却するための加熱/冷却系、  
前記グラフト重合処理槽を脱気し減圧状態にするための真空系、前記グラフト重合処理槽に不活性ガスを供給するための不活性ガス供給系、及び  
前記繊維物質に前記重合性ビニルモノマーを含む液を貫流して接触させるためのポンプを備え、  
前記グラフト重合処理槽内の繊維物質に脱酸素状態で前記重合性ビニルモノマーを含む液を貫流して接触させ、前記繊維物質が、円筒体であってその中心に多孔円管を有する円筒体の内部に綿塊状繊維物質を配置して形成した円筒状繊維物質形成体として前記グラフト重合処理槽内に配置され、該円筒状繊維物質形成体に、前記重合性ビニルモノマーを含む液を、多孔円管の中心軸に対して内向き又は外向きに前記孔を経て交互に貫流することにより接触させる、装置。

30

40

【請求項 8】

前記円筒状繊維物質形成体を形成する際、前記繊維物質が糸状繊維物質の場合はチーズキャリヤ、綿塊状繊維物質の場合はルーズキャリヤ、布状繊維物質の場合はビームキャリヤに支持させる、請求項 6 または 7 に記載の装置。

【請求項 9】

前記重合性ビニルモノマーを含む液がグラフト重合処理槽からポンプを通過して再び該グラフト重合処理槽に戻るよう循環される、請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の装置。

【請求項 10】

少なくとも一つ以上の前記円筒状繊維物質形成体が前記グラフト重合処理槽の長手方向

50

に積み重ねて配置される、請求項 6 ~ 9 のいずれかに記載の装置。

【請求項 1 1】

前記重合性ビニルモノマーがグラフト重合時に予め機能性官能基を有するか、又は前記重合性ビニルモノマーを前記繊維物質にグラフト重合後に該モノマーに機能性官能基が導入される、請求項 6 ~ 1 0 のいずれかに記載の装置。

【請求項 1 2】

前記繊維物質が、セルロース系繊維、鈹物系繊維、動物性繊維、合成繊維、再生繊維又はそれらの混合繊維を材質とする、請求項 6 ~ 1 1 のいずれかに記載の装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、糸状又は綿塊状繊維物質を放射線グラフト重合処理する方法及びその装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

放射線グラフト重合法は、既存の高分子成形体に新たな機能性官能基を導入することができる手段として、最近ますます注目されている。

放射線グラフト重合法とは、高分子基材に放射線を照射してラジカルを形成させ、これにグラフトモノマーを反応させることによってモノマーを基材中に導入するという技法であり、基材である被照射物を重合性モノマーの共存下で放射線を照射することによって、ラジカル形成とモノマーとの反応とを行わせる同時照射グラフト重合法と、予め基材に放射線照射を行ってラジカルを形成させ、この照射済み基材をモノマーと反応させる前照射グラフト重合法とに分類される。前照射グラフト重合法は、副生成物である単独重合物の生成量が少ないという利点を有する。

20

【0003】

前照射グラフト重合法の中でも、照射済み基材に接触させるモノマーが液体か又は気体かにより、それぞれ液相グラフト重合法と気相グラフト重合法とに分けられる。液相グラフト重合法は、広範なモノマーに適用することができるので、汎用性があるという利点がある。

しかしながら、液相グラフト重合法にも、次のような問題点がある。まず、放射線照射時やグラフト反応時に酸素を十分に除去しておかなければ、高いグラフト率で均一にグラフト重合することが難しく、更にグラフト重合後の製品の物理的安定性にも問題がある点である。更に、グラフト重合後に、不要なモノマーを洗浄除去するのに多量の洗浄液を必要とし、その廃液処理に多大なコストがかかるという問題もある。

30

【0004】

また、これまでに、ポリエチレンを材質とする織布又は不織布状の基材に放射線グラフト重合を用いて機能性官能基を導入したことを特徴とするポリエチレン材料が特開平 1 1 - 2 7 9 9 4 5 号に、ポリオレフィンやハロゲン化ポリオレフィンを材質とするフィルム状又はネット状のシート材料の放射線グラフト重合方法が特開 2 0 0 0 - 5 3 7 8 8 号に、本発明者らによりそれぞれ開示されている。

40

【0005】

しかしながら、従来の技術においては、セルロース系繊維に放射線グラフト重合を行った場合、基材の劣化が大きく、風合いが悪くなるという問題点があった。また、従来、綿布を対象とするグラフト重合処理はあったが、綿をはじめとするセルロース系繊維からなる糸状又は綿塊状の繊維を対象とするものは報告されていない。更に、糸状又は綿塊状繊維物質のグラフト重合処理においては、糸状又は綿塊状繊維物質と反応液とを均一に接触させることが出来ず、低グラフト率の原因となる酸素をそれら繊維物質から脱気することが困難であった。

【0006】

更に、重合開始剤を触媒として用いたグラフト重合方法が知られているが、グラフト効率

50

が低く、未反応のモノマーやモノマーどうしが共重合した単独重合物が大量に生成する問題点があった。

このような背景のもと、本発明者らは、セルロース系繊維を材質とする糸状又は綿塊状繊維物質を放射線グラフト重合処理するための方法及びその処理装置に関する本発明を完成するに至った。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、従来の技術における問題点であった基材の劣化や風合いの悪化を伴うことなく、綿をはじめとするセルロース系繊維を糸状又は綿塊状でグラフト重合処理することを課題とする。

10

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明は、放射線グラフト重合を用いて糸状又は綿塊状繊維物質に重合性ビニルモノマーをグラフト重合する、繊維物質を放射線グラフト重合処理する方法であって、繊維物質に脱酸素状態で放射線を照射し、その放射線を照射した繊維物質に脱酸素状態で重合性ビニルモノマーを含む液を貫流して接触させる方法を課題解決手段とする。本発明は、前記方法において放射線を照射した繊維物質に重合性ビニルモノマーを含む液を貫流して接触させる際、多孔円管の周囲に糸状繊維物質を巻き付けて形成した円筒状繊維物質形成体に、重合性ビニルモノマーを含む液を、多孔円管の中心軸に対して内向き又は外向きにその孔を経て交互に貫流することにより接触させる方法を課題解決手段とする。本発明は、更に、前記方法において放射線を照射した繊維物質に重合性ビニルモノマーを含む液を貫流して接触させる際、円筒体であってその中心に多孔円管を有する円筒体の内部に綿塊状繊維物質を配置して形成した円筒状繊維物質形成体に、重合性ビニルモノマーを含む液を、多孔円管の中心軸に対して内向き又は外向きにその孔を経て交互に貫流することにより接触させる方法を課題解決手段とする。

20

【0009】

また、本発明は、放射線グラフト重合を用いて糸状又は綿塊状繊維物質に重合性ビニルモノマーをグラフト重合する放射線グラフト重合処理装置であって、繊維物質をグラフト重合処理するためのグラフト重合処理槽；グラフト重合処理槽内の繊維物質及び重合性ビニルモノマーを含む液を加熱及び/又は冷却するための加熱/冷却系；グラフト重合処理槽を脱気し減圧状態にするための真空系；グラフト重合処理槽に不活性ガスを供給するための不活性ガス供給系；及び、繊維物質に重合性ビニルモノマーを含む液を貫流して接触させるためのポンプを備え、グラフト重合処理槽内の繊維物質に脱酸素状態で重合性ビニルモノマーを含む液を貫流して接触させる装置を課題解決手段とする。

30

【0010】

【発明の実施の態様】

即ち、本発明は、糸状又は綿塊状繊維物質を放射線グラフト重合処理する方法及びその装置に関するものである。

本発明方法の一態様においては、グラフト重合すべき繊維物質に放射線照射を行ってラジカルを形成させた後、この照射済みの繊維物質を、グラフト重合反応容器において重合性ビニルモノマーを含むグラフト重合反応処理液（以下、処理液という）に含浸させることにより、放射線グラフト重合処理を行う。

40

【0011】

本発明に用いることができる繊維物質としては、糸状又は綿塊状繊維物質が挙げられるが、従来用いられてきた布状の繊維物質も用いることができる。糸状繊維物質をグラフト重合処理する場合、多孔円管の周囲に糸状繊維物質を巻糸機などによって巻き付けて形成した円筒状繊維物質形成体を用いる。また、綿塊状繊維物質をグラフト重合処理する場合は、円筒体であってその円断面の同心に多孔円管を有する円筒体の内部に綿塊状繊維物質を配置して形成した円筒状繊維物質形成体を用いる。綿塊状繊維物質は、例えば原綿を人手又は機械力で適当な大きさに引き裂いてから配置してもよいし、原綿をスライバー状にし

50

て配置してもよい。布状繊維物質の場合は、多孔円管の周囲に布状繊維物質を巻き付けて形成した円筒状繊維物質形成体を用いる。布状繊維物質を巻き付けるには、生地を検反する際に用いる検反機等を使用することができる。多孔円管は、適当な大きさ及び形で押し抜かれた孔を多数有している。

**【 0 0 1 2 】**

本発明を用いて放射線グラフト重合処理することができる繊維物質としては、合成繊維を材質とするものばかりでなく、従来、扱うことのできなかつた綿などのセルロース系繊維、動物性繊維を材質とするもの、鉱物系繊維、若しくは再生繊維、又はそれらの混合繊維も対象とする。セルロース系繊維には、綿、麻等の天然セルロース系繊維、ビスコースレーヨン、銅アンモニア法レーヨン、ポリノジック等の再生セルロース繊維、テンセル等の精製セルロース繊維、アセテート、ジアセテート等の半合成繊維が含まれるが、これらに限定されるものではない。鉱物系繊維には、石綿、玄武岩繊維等が含まれるが、これらに限定されるものではない。動物性繊維には、羊毛等の獣毛繊維、絹等が含まれるが、これらに限定されるものではない。また合成繊維にはポリエステル系、ポリアミド系、アクリル系、ポリ塩化ビニル系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリウレタン系、ポリビニルアルコール系、フッ素系等が含まれるが、これらに限定されるものではない。再生繊維には、キチン・キトサン繊維、コラーゲン繊維などが含まれるが、これらに限定されるものではない。

10

**【 0 0 1 3 】**

本発明に用いることができる糸状繊維物質には、単一のセルロース系繊維の糸又は複数のセルロース系繊維の混紡糸、セルロース系繊維とポリエステル系、ポリアミド系、アクリル系、ポリ塩化ビニル系、ポリ塩化ビニリデン系、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリウレタン系、ポリビニルアルコール系、フッ素系等の合成繊維との混紡糸、鉱物系繊維との混紡糸、セルロース系繊維と羊毛等の獣毛繊維、絹等の動物性繊維との混紡糸、再生繊維との混紡糸が含まれる。また、再生セルロース系繊維、半合成系繊維、合成繊維、再生繊維の場合は、長繊維（フィラメント系）であっても、紡績系であってもよく、複数の繊維を混紡したものであってもよい。

20

**【 0 0 1 4 】**

本発明に用いることができる綿塊状繊維物質には、綿、麻等の天然セルロース系繊維、ビスコースレーヨン、銅アンモニア法レーヨン、ポリノジック等の再生セルロース繊維、テンセル等の精製セルロース繊維、アセテート、ジアセテート等の半合成繊維、石綿、玄武岩繊維等の鉱物系繊維、羊毛等の獣毛繊維、絹等の動物性繊維、ポリエステル系、ポリアミド系、アクリル系、ポリ塩化ビニル系、ポリ塩化ビニリデン、ポリエチレン系、ポリプロピレン系、ポリウレタン系、ポリビニルアルコール系、フッ素系等の合成繊維、キチン・キトサン繊維、コラーゲン繊維等の再生繊維が含まれるが、これらに限定されるものではない。

30

**【 0 0 1 5 】**

重合性ビニルモノマーを導入する際の糸状繊維物質は、精練を施していない原糸、精練後、漂白後、苛性シルケット後、アンモニアシルケット後、染色後いずれの状態でもよく、原糸の状態では放射線グラフト重合を行った後、製織、精練、漂白、苛性シルケット、アンモニアシルケット、染色、仕上げ工程を行っても放射線グラフト重合で得られた機能は低下しない。綿塊状繊維物質についても原綿、精練後、漂白後、苛性シルケット後、アンモニアシルケット後、染色後いずれの状態でもよい。

40

**【 0 0 1 6 】**

本発明の放射線グラフト重合法によって繊維物質中に導入することのできる重合性ビニルモノマーとしては、それ自体が種々の機能性官能基を有する重合性ビニルモノマーや、或いはそれをグラフトした後に更に2次反応を行うことによって機能性官能基を導入することのできる重合性ビニルモノマーを用いることができる。

**【 0 0 1 7 】**

イオン交換基、親水性基、疎水性基、抗菌性を有するモノマー、2次反応を行って機能を

50

導入できるモノマーには、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸、メタクリルスルホン酸、アリルスルホン酸及びこれらのアルカリ金属塩、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、アリールアミノ、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、アクリロニトリル、アクロレイン、ビニルピリジン、スチレン、クロロメチルスチレン、メタクリル酸グリシジル、アクリル酸グリシジル、グリシジルソルベート、グリシジルメタイトコナート、グリシジルビニルスルホナート、エチルグリシジルマレアート、2-ビニルピロリドン、ジビニルベンゼン、1-ビニル-2-ピペリドン、N-ビニル-N-メチルアセタミド、N-ビニル-N-エチルアセタミド、N-ビニル-N-メチルプロピルアミド、N-ビニル-N-エチルプロピルアミド及びこれらの誘導体などが含まれる。

10

**【0018】**

まず、グラフト重合すべき繊維物質に放射線を照射する。照射条件は、特に限定はないが、十分なグラフト効率を得るためには、脱酸素状態で、5~200kGy、特に30~100kGyが好ましい。酸素濃度は、必要とされる重合率でグラフト重合が達成される濃度であればよく、好ましくは、酸素濃度1%以下、より好ましくは、酸素濃度100ppm以下である。本発明の目的のために好適に用いることのできる放射線としては、  
線、  
線、  
線、電子線、紫外線などがあげられるがこれらに限定されるものではない。本発明において用いるのは、  
線又は電子線が適している。

20

**【0019】**

放射線照射後、放射線が照射された繊維物質をグラフト重合反応容器内に配置する。この際、繊維物質は、先に説明したように、多孔円管を中心に有する円筒状繊維物質形成体として配置される。グラフト重合を行う際には、繊維物質及び反応容器内を脱酸素状態にすることを要する。酸素濃度は、必要とされる重合率でグラフト重合が達成される濃度であればよく、好ましくは、酸素濃度1%以下、より好ましくは、酸素濃度100ppm以下である。本発明の一態様においては、真空ポンプ等を用いることにより反応容器内を脱気し減圧状態にしてから、その反応容器に窒素を供給し常圧に戻す。この操作を数回繰り返すことにより、反応容器及び繊維物質に含まれる酸素が除去される。次いで、予め別の容器で窒素バブリングにより脱気された処理液を、繊維物質が配置されたグラフト重合反応容器に満たす。本発明の別の態様においては、脱酸素状態を実現するため、窒素の代わりに希ガスなどの不活性ガスを用いることができる。

30

**【0020】**

続いて、反応容器に満たされた処理液を、ポンプにより吸引し、ポンプを通過して再び処理槽に戻すように循環させる。この際、処理液を繊維物質に貫流して接触させることが好ましい。例えば、反応容器からポンプにより吸引した処理液を、円筒状繊維物質形成体の中心の多孔円管に導入し円管の中心軸に対して外向きに噴出して、繊維物質を貫流して接触させるように反応容器に戻すか、又は処理液を、多孔円管の中心軸に対して内向きに円筒状繊維物質形成体を貫流して接触させるように吸引して、ポンプを通過して再び反応容器に戻すかのいずれであってもよい。しかし、好ましくは、正転/逆転可能なポンプを用いて一定時間毎に正転/逆転を繰り返すことにより、円筒状繊維物質形成体に、処理液を、多孔円管の中心軸に対して内向き又は外向きにその孔を経て交互に繊維物質に貫流することにより接触させる。これにより、繊維物質を処理液に確実に含浸させることができる。処理液を繊維物質に貫流させながら、反応容器内の繊維物質及び処理液の温度を適当な加熱/冷却手段により、0~100℃、好ましくは、30~70℃、特に好ましくは、40~60℃に保持し、常圧で10分~6時間、好ましくは、30分~3時間、脱酸素状態で反応させて、放射線グラフト重合処理を行う。反応処理後、処理液を洗浄廃液貯槽などに移送し、繊維物質を洗浄する。

40

**【0021】**

グラフト重合後に機能性官能基を導入する場合には、当業者に知られた方法を用いて2次

50

反応を行うことにより、繊維物質にグラフトされた重合性ビニルモノマーに機能性官能基を導入する。

本発明の別の実施形態には、繊維物質を放射線グラフト重合処理する本発明方法を実施するための装置がある。本発明の装置を、図1を参照して具体的に説明する。図1は、本発明装置の一態様を表す図である。

#### 【0022】

この装置は、繊維物質をグラフト重合処理するためのグラフト重合処理槽(1)；グラフト重合処理槽内の繊維物質及び重合性ビニルモノマーを含む液を加熱及び/又は冷却するための加熱/冷却ジャケット(2)；グラフト重合処理槽を脱気し減圧状態にするための真空ポンプ(3)；グラフト重合処理槽に窒素を供給するための窒素供給系(4)；繊維物質に重合性ビニルモノマーを含む液を貫流して接触させるためのポンプ(5)；及び使用された処理液の回収、中和等を行うための洗浄廃液貯槽(6)を備えている。そしてこれらの構成部分は、導管及び管継ぎ手によって、一方で、処理液がグラフト重合処理槽からポンプを通過して再びその処理槽に循環されるようにグラフト重合処理槽とポンプとが連結され、他方で、処理液が処理槽底部からポンプを通過して洗浄廃液貯槽に移送されるようにグラフト重合処理槽、ポンプ、及び洗浄廃液貯槽が連結されている。

10

#### 【0023】

グラフト重合処理槽(1)は、少なくとも0.1Paの耐圧性の円筒状容器である。処理槽内部には、少なくとも一つ以上の円筒状繊維物質形成体とその処理槽の長手方向に積み重ねて配置されてもよい。また、必要とされる処理スケール、グラフト重合処理槽の大きさに応じて、複数の円筒状繊維物質形成体を処理槽の底面に並べて配置してもよい。グラフト重合処理槽外壁には、加熱/冷却のためのジャケット(2)が付設されている。

20

#### 【0024】

本装置においてグラフト重合される繊維物質は、キャリアと呼ばれる構造体に支持されることにより円筒状繊維物質形成体を形成する。キャリアの構造の一態様を図2に示す。図2において、キャリアは繊維物質の形態に応じて使用することができ、糸状繊維物質の場合はチーズキャリア(a)、綿塊状繊維物質の場合はルーズキャリア(b)、布状繊維物質の場合はビームキャリア(c)を使用する。チーズキャリアは、多孔円管(1')を有し、その周囲に糸状繊維物質(2')を巻き付けることにより円筒状繊維物質形成体を形成する。ルーズキャリアは、円筒体のケーシング(3')を有し、その円断面の同心に多孔円管(4')を備えるものであり、綿塊状繊維物質(5')を円筒体ケーシング内部に配置し、更にその上部に蓋(6')をすることにより円筒状繊維物質形成体を形成する。ケーシングは、それを通して処理液が貫流されるように、適当な大きさ及び形で押し抜かれた孔を多数有している。ビームキャリアは、多孔円管(7')を有し、その周囲に布状繊維物質(8')を巻き付けることにより円筒状繊維物質形成体を形成する。繊維物質を保持させたキャリアはグラフト重合処理槽(9')内に配置され、適当な手段で固定される。それぞれのキャリアの中心に位置する多孔円管(1', 4', 7')は、一端は開放され、他端は閉鎖されている。管壁面には適当な大きさ及び形で押し抜かれた孔を多数有しており、管の一端から導入された処理液は、それらの孔を通して貫流され繊維物質に接触される。

30

40

#### 【0025】

真空ポンプ(3)は、グラフト重合処理槽内の処理液界面より上部から、導管及び管継ぎ手を介して、グラフト重合処理槽を脱気し減圧状態にするためのものである。

窒素供給系(4)は、グラフト重合処理槽に窒素を供給するためのものであり、好ましくは、その重合処理槽の槽底部からスパージャー(8)などの気体拡散手段を介して窒素を供給する。

#### 【0026】

ポンプ(5)は、グラフト重合処理槽内の処理液を処理槽からポンプを通過して再び処理槽に戻すように循環させ、処理液を処理槽内の繊維物質に貫流して接触させるためのものであり、処理液の貫流向きを交互に変更できるよう正転/逆転可能なものが好ましい。循環

50

された処理液は、キャリアの多孔円管の有する穴を通して噴出又は吸引され、繊維物質に貫流して接触される。

洗浄廃液貯槽(6)は、ポンプ(5)により回収された使用済みの処理液を貯め、中和等を行うためのものである。

【0027】

以下の実施例によって、本発明の態様を具体的に説明する。これらの実施例は特許請求の範囲に示された本発明の範囲を制限するものではない。

【実施例】

(実施例1)

図1に示すグラフト重合処理装置を用いて、糸状繊維物質の放射線グラフト重合を行った。まず、常法によりチーズキャリアにチーズ巻きした綿100%原糸(20番手)を脱気して、脱酸素状態で放射線を50KGy照射した。この放射線照射した綿100%原糸をグラフト重合処理槽に配置し、脱気、窒素供給を繰り返し処理槽内の酸素を除去した。次いで、予め脱気、窒素置換(酸素濃度1%以下)したアクリル酸10%、ビニルスルホン酸ナトリウム20%(塩基性ガス消臭に適したモノマー)を含む水90%、メタノール10%の混合溶液を処理槽内に満たし、綿100%原糸を浸漬した。処理槽内の温度を50まで徐々に昇温し、脱酸素状態で1時間処理した。この間、ポンプの正転/逆転を一定時間毎に繰り返し、モノマーを含む混合溶液を綿100%原糸に貫流して接触させた。次いで、グラフト重合処理した綿100%原糸を取り出し、水で洗浄し、乾燥した。

【0028】

グラフト重合後、チーズキャリアの中心軸からみて内層、中層、外層それぞれの部分を糸をラップリール(検尺用繰返機)で一定の長さ採取し、105、2時間乾燥した後、重量を測定して重量変化によりグラフト率を算出した。グラフト率は、内層59.4%、中層61.0%、外層60.3%で、ばらつきは認められなかった。表1に諸特性を示す。

【0029】

【表1】

表1

	実施例1			比較例1
	グラフト重合糸			
	内層	中層	外層	未加工糸
グラフト率(%)	59.4	61.0	60.3	—
単糸強力(g)	370	364	375	389
伸度(%)	5.1	5.2	5.2	6.4
アンモニア 消臭試験	0分(ppm)	40	40	40
	60分(ppm)	ND	ND	7
トリメチルアミン 消臭試験	0分(ppm)	20	20	20
	60分(ppm)	1.5	1.5	1.0

NDは検出されず

【0030】

表中、単糸強力試験は、JIS L 1095(一般紡績糸試験方法の単糸引張強さ及び伸び率)に準拠した。消臭試験は、1Lテドラーバッグに各試料を1gずつ入れ、所定濃度の対象ガスを充填し、60分後のテドラーバッグ中のガス濃度を検知管により測定した。

(実施例2)

実施例1の綿100%原糸の代わりにポリエステル30%、綿70%の混紡原糸(22.5番手)を用いた以外は、実施例1と同様に処理を行った。グラフト率は、内層37.9%、中層38.3%、外層38.6%で、ばらつきは認められなかった。表2に諸特性を示す。

【0031】

【表 2】

表 2

		実施例 2			比較例 2
		グラフト重合糸			未加工糸
		内層	中層	外層	
グラフト率 (%)		37.9	38.3	38.6	—
単糸強力 (g)		690	711	682	723
伸度 (%)		10.2	9.8	9.6	10.4
アンモニア 消臭試験	0分 (ppm)	40	40	40	40
	60分 (ppm)	ND	ND	ND	9
トリメチルアミン 消臭試験	0分 (ppm)	20	20	20	20
	60分 (ppm)	1.5	1.5	1.0	15.0

NDは検出されず

【0032】

(実施例 3)

実施例 1 の綿 100% 原糸の代わりにアクリル 50%、綿 50% の混紡原糸 (32 番手) を用いた以外は、実施例 1 と同様に処理を行った。グラフト率は、内層 29.4%、中層 30.8%、外層 30.1% で、ばらつきは認められなかった。表 3 に諸特性を示す。

【0033】

【表 3】

表 3

		実施例 3			比較例 3
		グラフト重合糸			未加工糸
		内層	中層	外層	
グラフト率 (%)		29.4	30.8	30.1	—
単糸強力 (g)		214	221	226	230
伸度 (%)		7.6	7.7	7.5	7.6
アンモニア 消臭試験	0分 (ppm)	40	40	40	40
	60分 (ppm)	ND	ND	ND	8
トリメチルアミン 消臭試験	0分 (ppm)	20	20	20	20
	60分 (ppm)	1.0	1.0	1.0	9.0

NDは検出されず

【0034】

(実施例 4)

実施例 1 の綿 100% 原糸の代わりに反応性染料で染色した綿 100% 糸 (20 番手) を用いた以外は、実施例 1 と同様に処理を行った。グラフト率は、内層 58.8%、中層 60.2%、外層 60.8% で、ばらつきは認められなかった。またグラフト重合による変色は認められなかった。表 4 に諸特性を示す。

【0035】

【表 4】

10

20

30

40

表4

		実施例4			比較例4
		グラフト重合糸			未加工糸
		内層	中層	外層	
グラフト率 (%)		58.8	60.2	60.8	—
単糸強力 (g)		329	331	319	341
伸度 (%)		7.5	6.9	7.3	7.6
アンモニア 消臭試験	0分 (ppm)	40	40	40	40
	60分 (ppm)	ND	ND	ND	8
トリメチルアミン 消臭試験	0分 (ppm)	20	20	20	20
	60分 (ppm)	1.0	1.0	1.0	9.0

NDは検出されず

## 【0036】

(実施例5)

実施例1のアクリル酸、ビニルスルホン酸ナトリウムの代わりに、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド(酸性ガス消臭に適したモノマー)20%を含むメタノール溶液を用い、綿100%原糸(20番手)にグラフト重合処理を行った。実施例1と同様の手順で2時間処理した。グラフト率は、内層39.5%、中層40.7%、外層40.2%で、ばらつきは認められなかった。表5に諸特性を示す。

## 【0037】

【表5】

表5

		実施例5			比較例5
		グラフト重合糸			未加工糸
		内層	中層	外層	
グラフト率 (%)		39.5	40.7	40.2	—
単糸強力 (g)		361	370	358	389
伸度 (%)		7.3	7.4	7.6	7.6
硫化水素 消臭試験	0分 (ppm)	12	12	12	12
	60分 (ppm)	1.0	1.5	1.5	11
メチルメルカプタン 消臭試験	0分 (ppm)	6.0	6.0	6.0	6.0
	60分 (ppm)	2.0	2.5	2.5	6.0

NDは検出されず

## 【0038】

(実施例6)

実施例1のアクリル酸、ビニルスルホン酸ナトリウムの代わりに、ビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロライド(抗菌性能を有するモノマー)20%を含むメタノール溶液を用い、綿100%原糸(20番手)にグラフト重合処理を行った。実施例1と同様の手順で2時間処理した。グラフト率は、内層28.4%、中層28.6%、外層28.0%で、ばらつきは認められなかった。表6に諸特性を示す。

## 【0039】

【表6】

10

20

30

40

表 6

	実施例 6			比較例 6	
	グラフト重合糸			未加工糸	
	内層	中層	外層		
グラフト率 (%)	28.4	28.6	28.0	—	
単糸強力 (g)	346	338	367	389	
伸度 (%)	7.4	7.4	7.4	7.6	
抗菌性 (静菌活性値)	初期	4.9以上	4.9以上	4.9以上	0.2
	洗濯10回後	4.9以上	4.9以上	4.9以上	0.1

NDは検出されず

## 【0040】

表中、抗菌試験は、グラフト加工後の糸と、グラフト加工後更に繊維製品新機能評価協議会制定の洗濯方法（一般家庭洗濯方法）で繰り返し10回洗濯の糸とについて、JIS L 1902（繊維製品の抗菌試験方法）に準拠して行った。試験菌は黄色ブドウ球菌（Staphylococcus aureus ATCC 6538P）を用いた。洗濯方法は、繊維製品新機能評価協議会制定の方法（JIS L 0217 103法）に従い、洗剤はJAFET標準洗剤（繊維製品新機能評価協議会指定洗剤）を使用した。

## 【0041】

（実施例7）

実施例1の条件で放射線照射しキャリアにチーズ巻きした綿100%原糸3個を、3段積み可能な処理装置で一度にグラフト重合を行った以外は、実施例1と同様に処理を行った。グラフト率は、上段、中段、下段のキャリアそれぞれの内層、中層、外層ともにはばらつきは認められず、58.2～60.4%であった。

（実施例8）

実施例1と同じ条件で放射線照射した綿100%原綿を密度が0.2g/cm<sup>3</sup>になるようにルーズキャリアに詰め込み、実施例1と同様に処理を行った。グラフト率は、上層、中層、下層ともにはばらつきは認められず、48.5～51.6%であった。

## 【0042】

（比較例1～6）

実施例1～6で使用した糸とそれぞれ同じグラフト重合未処理のものを用いて、諸特性を試験した。結果を表1～6に示す。

（比較例7）

実施例1と同じ条件で放射線照射した綿100%原糸（20番手）をグラフト重合処理槽に設置し、脱気、窒素供給などを行わずに実施例1と同じ条件でグラフト重合処理を行ったが、酸素により反応が阻害されグラフト重合がほとんど行われず、グラフト率は内層、中層、外層の平均が4.2%であった。

## 【0043】

## 【発明の効果】

本発明によれば、従来の技術における問題点であった基材の劣化や風合いの悪化を伴うことなく、綿をはじめとするセルロース系繊維を糸状又は綿塊状でグラフト重合処理することが可能となる。また、本発明方法によれば、均一で高いグラフト率で糸状又は綿塊状繊維物質にグラフト重合を行うことができ、繊維物質に種々の機能を付与することができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 繊維物質を放射線グラフト重合処理するための本発明装置の一態様を表す図である。

【図2】 本発明装置に用いることができるキャリアの構造の一態様を表す図である。（a）はチーズキャリアの構造であり、（b）はルーズキャリアの構造であり、そして（c）はビームキャリアの構造である。

10

20

30

40

50

【符号の説明】

- 1：グラフト重合処理槽
- 2：加熱／冷却ジャケット
- 3：真空ポンプ
- 4：窒素供給系
- 5：ポンプ
- 6：洗浄廃液貯槽
- 7：多孔円管
- 8：円筒状繊維物質形成体
- 9：スパージャー
- 1'，4'，7'：多孔円管
- 2'：糸状繊維物質
- 3'：ケーシング
- 5'：綿塊状繊維物質
- 6'：蓋
- 8'：布状繊維物質
- 9'：グラフト重合処理槽

【図1】

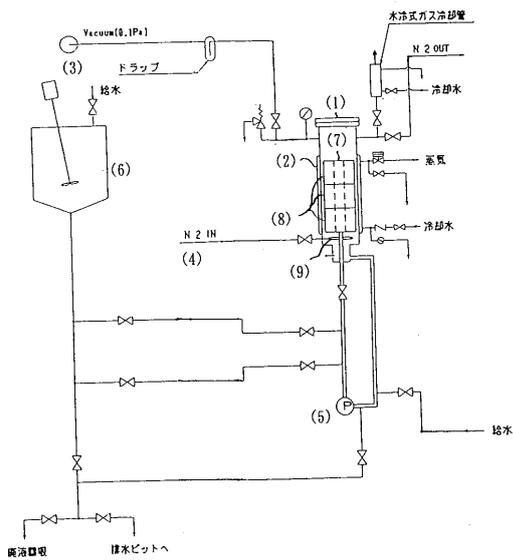
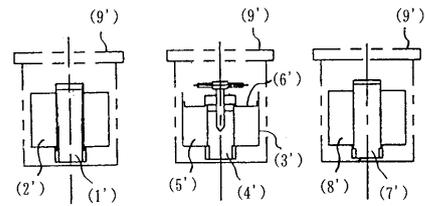


図1 繊維物質を放射線グラフト重合処理するための本発明装置の一態様

【図2】



(a) チーズキャリア (b) ルーズキャリア (c) ビームキャリア

図2 本発明装置に用いることができるキャリアの構造の一態様

---

 フロントページの続き

- (74)代理人 100093713  
 弁理士 神田 藤博
- (74)代理人 100091063  
 弁理士 田中 英夫
- (74)代理人 100102727  
 弁理士 細川 伸哉
- (74)代理人 100117813  
 弁理士 深澤 憲広
- (74)代理人 100123548  
 弁理士 平山 晃二
- (73)特許権者 502017364  
 株式会社 環境浄化研究所  
 群馬県高崎市新田町5 - 2
- (74)代理人 100089705  
 弁理士 社本 一夫
- (74)代理人 100071124  
 弁理士 今井 庄亮
- (74)代理人 100076691  
 弁理士 増井 忠武
- (74)代理人 100075270  
 弁理士 小林 泰
- (74)代理人 100096013  
 弁理士 富田 博行
- (74)代理人 100092015  
 弁理士 桜井 周矩
- (72)発明者 須郷 高信  
 群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
- (72)発明者 玉田 正男  
 群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 日本原子力研究所高崎研究所内
- (72)発明者 白石 朋文  
 群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 株式会社環境浄化技術研究所内
- (72)発明者 阿部 昇  
 群馬県高崎市綿貫町1 2 3 3 番地 株式会社環境浄化技術研究所内

審査官 和田 勇生

- (56)参考文献 特開昭5 8 - 2 0 5 5 4 5 ( J P , A )  
 特開昭5 8 - 2 0 5 5 4 4 ( J P , A )  
 特開平0 7 - 2 7 9 0 5 2 ( J P , A )  
 特開平0 1 - 2 1 7 0 2 1 ( J P , A )

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)  
 C08F 291/00  
 C08F 2/00  
 C08F 2/01  
 D06M 14/22