

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B1)

(11) 特許番号

特許第6044734号
(P6044734)

(45) 発行日 平成28年12月14日(2016.12.14)

(24) 登録日 平成28年11月25日(2016.11.25)

(51) Int.Cl.		F I
DO6M 15/03	(2006.01)	DO6M 15/03
DO6M 101/20	(2006.01)	DO6M 101:20
DO6M 101/34	(2006.01)	DO6M 101:34

請求項の数 2 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2016-91526 (P2016-91526)	(73) 特許権者	505263476
(22) 出願日	平成28年4月28日 (2016.4.28)		株式会社繊維リソースいしかわ
(62) 分割の表示	特願2015-143223 (P2015-143223)		石川県金沢市鞍月2丁目20番地
	の分割	(73) 特許権者	591040236
原出願日	平成27年7月17日 (2015.7.17)		石川県
審査請求日	平成28年6月1日 (2016.6.1)		石川県金沢市鞍月1丁目1番地
早期審査対象出願		(73) 特許権者	504145320
			国立大学法人福井大学
			福井県福井市文京3丁目9番1号
		(74) 代理人	100105809
			弁理士 木森 有平
		(72) 発明者	堀 照夫
			福井県福井市文京3丁目9番1号 国立大 学法人福井大学

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アスタキサンチンの繊維への固定化方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アスタキサンチンを繊維に固定化する方法において、アスタキサンチンをオレフィン系繊維又はナイロン繊維の中空系に80以下で圧力25MPa以下の二酸化炭素媒体中で染色固定化することを特徴とするアスタキサンチンの繊維への固定化方法。

【請求項2】

前記オレフィン系繊維またはナイロン繊維が中空系の繊維又は編物であり、温度40以上で圧力5MPa以上から80以下で圧力25MPa以下の二酸化炭素媒体中で装置を常圧にして取り出すことを特徴とする請求項1記載のアスタキサンチンの繊維への固定化方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アスタキサンチンの繊維への固定化方法に関する。

【背景技術】

【0002】

キサントフィル類の一つにアスタキサンチンがある。アスタキサンチンは、エビ、カニ等の甲殻類、サケ、タイ等の魚類、緑藻ヘマトコッカス等の藻類、赤色酵母ファフィア等の酵母類等、広く天然に分布しており、橙赤色素である。アスタキサンチンは、生体内での抗酸効果を有すること、ストレス改善効果を有すること、および筋肉損傷や疾病を改善

する効果を有すること、抗酸化作用を応用した抗動脈硬化作用、糖尿病に対する作用、免疫賦活作用、酸化ストレス作用、抗炎症作用、美白作用、皮膚老化防止などが報告され、近年、健康食品や化粧品の分野では最も注目されている素材の1つとなっている。

酸化ストレスは、活性酸素によるタンパク質、核酸、脂質など生体成分への酸化修飾であり、その結果として種々の臓器機能障害が惹起される（出展：日本抗加齢医学会HP <http://www.anti-aging.gr.jp/anti/>）。この酸化ストレスの原因は活性酸素であり、発生した活性酸素を捕捉して無毒化する物質を抗酸化物質と呼ぶ。また、その発生を抑える物質もこのカテゴリーに含めることが出来る。グルタチオン、ビタミンEやビタミンC、尿酸、ビリルビンなどがあり、抗酸化性能の高い化合物はアスタキサンチンである（下表参照）。

【0003】

【表1】

アスタキサンチンの抗酸化作用を1としたときの抗酸化活性（一重項酸素除去性能）

アスタキサンチン	1
ビタミンC	0.00016
コエンザイムQ10	0.00125
カテキン	0.00179
ビタミンE	0.00182
αリポ酸	0.01330
ベータカロチン	0.02500

【0004】

市販されているアスタキサンチンのほとんどは、ヘマトコッカス藻、オキアミ、ファウリア酵母、アスタキサンチン産生細菌から抽出して生産されている。天然物からの抽出方法として、粉碎した後、アセトンやエタノールなどの有機溶媒による抽出や二酸化炭素による超臨界抽出し、抽出溶媒を除去することによって、アスタキサンチンが製造されている。天然物から抽出したアスタキサンチン含有オイルとしては、アスタリール50F〔富士化学工業社製、アスタキサンチン5%含有〕、アスタツツ-S〔武田紙器社製、アスタキサンチン約20%含有〕、アスタツツ-100〔武田紙器社製、アスタキサンチン約10%含有〕などが市販されている。

【0005】

キサントフィル類の繊維への応用については、次の特許文献がある。

特許文献1には、「繊維および/またはテキスタイル材料の処理方法において、以下のステップ：a) 2つの親水コロイドを、これらが溶解できる溶媒中に溶解させ、少なくとも1つの活性成分を添加して、この溶液中の前記活性成分の懸濁液を形成するステップと、b) pHを調整し、そして/あるいは前記懸濁液を希釈して、前記コロイドのコアセルベーションを引き起こし、カプセル化される前記活性成分上に沈着させるステップと、c) 前記懸濁液のpHを上昇させ、架橋剤を添加して、形成されたマイクロカプセルを硬化させるステップと、d) 前記マイクロカプセルをカチオン性ポリマーまたはモノマーによりカチオン化するステップと、e) 前記マイクロカプセルを繊維および/またはテキスタイル材料に連結または結合させるステップと、f) 前記繊維および/またはテキスタイル材料を乾燥させるステップと、を含むことを特徴とする方法。（請求項1）」が開示され、その活性成分（抗酸化剤）にアスタキサンチンが含まれることが記載されている（段落0057）。

また、特許文献2には、「レーヨン繊維内に脂肪酸及び/又はその塩と機能剤（但し、脂溶性の抗酸化剤及び茶由来成分を除く）とが含まれ、前記レーヨン繊維内のセルロースと脂肪酸及び/又はその塩とは非相溶状態であり、前記レーヨン繊維内において、前記脂肪酸及び/又はその塩は微分散されてセル状領域を形成し、前記機能剤は前記セル状領域中に含まれていることを特徴とするレーヨン繊維。（請求項1）」と、「前記機能剤が、水溶性及び/又は脂溶性の機能剤である請求項1に記載のレーヨン繊維。（請求項2）」と、「前記機能剤が、前記レーヨン繊維外に徐々に放出される及び/又は徐々に脱離する機

10

20

30

40

50

能剤である請求項 1 又は 2 に記載のレーヨン繊維。（請求項 3）」が開示され、上記機能剤（水溶性抗酸化剤）にアスタキサンチンが含まれることが記載されている（段落 0020）。

また、特許文献 3 には、「有効成分含有シート状繊維構造体であって、繊維状で、ポリマーで、可溶性および／または分解性の有効成分担体と、前記担体と結合し前記シート状繊維構造体より放出させることができる少なくとも 1 種の有効成分とを含むシート状繊維構造体であり、前記担体が、さらに化学的および／または酵素的に修飾されていてもよい少なくとも 1 種のバイオポリマーをポリマー成分として含むことを特徴とする、シート状繊維構造体。（請求項 1）」と、「紡糸プロセスによって、とりわけ、少なくとも 1 種のバイオポリマーおよび少なくとも 1 種の有効成分を含むエレクトロスピニング可能な溶液のエレクトロスピニングによって得られることを特徴とする、請求項 1 に記載のシート状繊維構造体。（請求項 2）」が開示され、その有効成分（効果物質としての色素）にアスタキサンチンが含まれることが記載されている（段落 0132）。

【0006】

また、非特許文献 1 には、合成繊維に二酸化炭素媒体染色の一種である超臨界二酸化炭素を利用して注入する技術が説明されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献 1】特開 2013 - 527328 号公報

【特許文献 2】特開 2010 - 116656 号公報

【特許文献 3】特開 2011 - 530491 号公報

【非特許文献 1】超臨界流体を用いる繊維・高分子材料の加工

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

ところで、アスタキサンチンのようなキサントフィル類は分子量が大きく、繊維との親和性が低いため通常の水系染色法（水系媒染染色法）では繊維に吸着・充填することは困難である。また、本願発明者等の研究・実験によれば、アスタキサンチンのようなキサントフィル類は耐光性が低く、また、光や酸素に対する安定性が低いため、アスタキサンチンを繊維に吸着させたとしても、紫外線等により容易に分解してしまう。さらに、アスタキサンチンは耐熱性が低い。本願発明者等の研究実験によれば、加熱試験で 220 にすると、アスタキサンチン成分が失われてしまう。

また、アスタキサンチンのようなキサントフィル類の繊維製品への応用については、キサントフィル類の吸着率・充填率を高めるとともに、キサントフィル類の徐放性を発揮させることが望まれる。また、洗濯耐久性をもたせることなど様々な課題がある。

しかしながら、上記特許公報にはキサントフィル類の繊維への実用化を達成できたことは記載されていない。本願発明者等は、例えば、繊維製品への実用化の目標としては、キサントフィル類の徐放性を発揮させること、洗濯堅牢度が JIS 4 級以上であり、耐光堅牢度が JIS 3 級以上であることを掲げている（これは理想的な値であり、実用的には、洗濯堅牢度が JIS 3 級以上であり、耐光堅牢度が JIS 2 級以上であることを掲げている）。

そこで本発明の目的は、洗濯堅牢度が JIS 3 級以上であり、耐光堅牢度が JIS 2 級以上であり、また、徐放量を調整可能なアスタキサンチンの繊維への固定化方法を提供することにある。また本明細書での洗濯堅牢度とは、JIS L - 0844 A - 1 法の変退色であり、耐光堅牢度とは、JIS L - 0843 A 法（キセノンアーク灯光）を指す。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明のアスタキサンチンの繊維への固定化方法は、アスタキサンチンを繊維に固定化

10

20

30

40

50

する方法において、アスタキサンチンをオレフィン系繊維又はナイロン繊維の中空系に 80 以下で圧力 25 MPa 以下の二酸化炭素媒体中で染色固定化することを特徴とする。また、前記オレフィン系繊維またはナイロン繊維が中空系の繊維又は編物であり、温度 40 以上で圧力 5 MPa 以上から 80 以下で圧力 25 MPa 以下の二酸化炭素媒体中で装置を常圧にして取り出すことを特徴とする。このように製造された合成繊維は、アルコール類ではアスタキサンチンが溶出するが、水ではアスタキサンチンが溶出しないことが確認された。したがって、人体に接触する繊維（被服）として用いると、アスタキサンチンなどのキサントフィル類の徐放効果が発揮されることが期待できる。また、肌に優しい効果が期待できる。

オレフィン系繊維としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - ビニルアルコール共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体等からなる繊維が挙げられる。

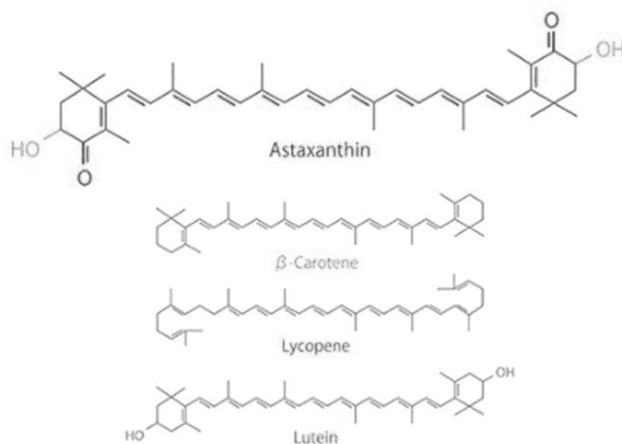
アスタキサンチンを例にすると、本願発明者等の実験によれば、加熱試験で 220 にすると、アスタキサンチンの成分が分解することが判明した。これに対して、オレフィン系繊維（ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - ビニルアルコール共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体等）であれば融点も低く、熔融混練した後、紡糸することができる。本発明において、キサントフィル類とは、水酸基、カルボニル基、エポキシドなどの形で酸素を含む一群のカロチノイドをいい、例えば、エキネノン、カンタキサンチン、カプサンチン、ルティン、ミキソキサントフィル、フェニコキサキン、3 - ハイドロキシエキネノン、3' - ハイドロキシエキネノン、β - クリプトキササンチン、ゼアキササンチン、4 - ケトゼアキササンチン、アスタキサンチン等を意味する。

アスタキサンチンを単独で使用しても良く、アスタキサンチンを含む混合物やキサントフィル類の混合物を使用しても良い。前記混合物としては、アスタリール 50 F〔富士化学工業社製、アスタキサンチン 5 % 含有〕、アスタツツ - S〔武田紙器社製、アスタキサンチン約 20 % 含有〕、アスタツツ - 100〔武田紙器社製、アスタキサンチン約 10 % 含有〕などでも良い。前記キサントフィル類の形態としては特に制限は無いが、エマルジョン組成物でも他の油脂成分を含むオイル状でも良い。前記アスタキサンチンとは、アスタキサンチン及び / 又はアスタキサンキチンのエステル等の誘導体をいう。

以下にアスタキサンチンの化学構造を示す。また、β - カロテン、リコペン、ルチンの化学構造を示す。

【0010】

【化1】



【0011】

キサントフィル類含有の繊維を紡糸するには、キサントフィル類含有樹脂（マスターバッチ）を作る必要がある。さらにこのマスターバッチを熔融紡糸すると、キサントフィル類含有の繊維が得られる。

上記マスターバッチを作製するには、混練装置内で樹脂を融点以上に加熱し、熔融させた状態でキサントフィル類を混合し、これを融点以下に冷却させることで得られる。一方で、キサントフィル類がオイル状の場合には、必ずしも樹脂を融点以上に加温し、熔融す

る必要は無く、樹脂とオイル状のキサントフィル類を攪拌しながら融点以下で加温し、樹脂表面からオイル状のキサントフィル類を樹脂内部に浸透処理させることでマスターバッチを得ることが出来る。

熔融混練でマスターバッチを作る際、あるいは紡糸時の熔融温度は、樹脂の融点以上でかつキサントフィル類の分解温度以下にする必要がある。

本発明の前記オレフィン系樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン - ビニルアルコール共重合体、エチレン - 酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。これらの樹脂の融点は、ポリプロピレンが約 160、メタロセン系ポリプロピレンが約 140、低密度ポリエチレンが約 110、高密度ポリエチレンが約 130、エチレン - ビニルアルコール共重合体が約 160 ~ 190、エチレン - 酢酸ビニル共重合体が約 90 ~ 110 であるため、熔融混練および紡糸をする温度の下限はその融点以上であり、熔融混練および紡糸をする温度の上限は多くのキサントフィル類が分解を始める温度である 200 以下であることが好ましい。本発明によれば洗濯堅牢度が JIS 3 級以上であり、耐光堅牢度が JIS 2 級以上である本願発明者等の目的とする繊維を製造することが出来る。

10

また、これらオレフィン系樹脂の耐光性を向上させるため、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系等の酸化防止剤や、ベンゾトリアゾール系、トリアジン系、ベンゾフェノン系等の紫外線吸収剤を熔融混練あるいは紡糸時に添加しても良い。さらに、繊維からのキサントフィル類の徐放性を制御するため、熔融混練あるいは紡糸時にオイル成分を添加しても良い。ここでのオイル成分とは、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、パルミトレイン酸、ステアリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、アラキジン酸、ベヘン酸等の脂肪酸でも良く、あるいは菜種油、オリーブオイル、大豆油、紅花油、ごま油、パームオイル、ひまわり油、ココナッツ油、カカオバター、ひまし油などの脂肪酸混合物でも良い。

20

【0012】

そして、本発明によれば、これらの方法により、前記練り込み加工で製造した繊維にアスタキサンチンなどのキサントフィル類をコーティングすることにより、ポリプロピレン繊維に対して、洗濯堅牢度が JIS 3 級以上であり、肌着・下着などの被服として実用化が十分に可能である。

【0013】

また本発明としては、前記紡糸した繊維を染色加工するに際して、二酸化炭素媒体中で固定化することを特徴とする。

30

本発明によれば、前記紡糸した合成繊維に更にアスタキサンチンなどのキサントフィル類をコーティングすることにより、徐放量を抑制する方向での調節することが可能になる。

【0014】

ナイロン繊維とは、ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 12 などのポリマーからなる繊維を言う。

本願発明者らの実験によれば、合成繊維を上記加工液でパッドドライ法により染色して最も染色率が高かったものはナイロンであった。そして、このように製造された合成繊維は、アルコール液ではアスタキサンチンが溶出するが、水ではアスタキサンチンが溶出しないことが確認された。

40

【0015】

本発明としては、アスタキサンチンの繊維への固定化方法により製造した繊維を使用して、人体の肌と直接接触する部分に前記繊維を配置したことを特徴とする繊維製品である。

本発明によれば、アスタキサンチンを徐放するとともに、洗濯堅牢度が JIS 3 級以上であり、耐光堅牢度が JIS 2 級以上であることにより、肌着・下着などの被服として実用化が十分に可能である。

なお、本明細書において、被服とは、スポーツ用アンダーウェア、婦人インナー業界で

50

は体形矯正下着、ストッキング（レギンス）、婦人衣料業界でのブラウスなどを含む。

本発明としては、キサントフィル類の固定化された繊維の洗濯堅牢度が J I S 4 級以上であり、耐光堅牢度が J I S 3 級以上であることを特徴とする。

樹脂を用いない場合に比べ、いずれの樹脂を用いた場合も耐光性が向上、空气中で暴露した場合でも耐光性の向上が確認できた。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、耐光性が低く耐熱性が低いアスタキサンチンを溶融混練により繊維に固定することが可能になり、洗濯堅牢度や耐光堅牢度を所定の J I S 基準を満たす合成繊維を提供することが出来るとともに、アスタキサンチンの徐放効果を発揮する繊維を提供

10

できる。
また、二酸化炭素媒体中での染色で加工すると、ポリプロピレン又はナイロン繊維などにも固定化することができ、アスタキサンチンの徐放効果を発揮することができるが、これらで前記溶融混練して紡糸した繊維にキサントフィル類をコーティングすることで、徐放量を調整したり、耐光性や耐洗濯性を向上させたりすることができる。

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の実施の形態で使用した混練機を示す図である。

【図2】本発明の実施の形態で使用した紡糸機を示す図である。

【図3】(a) アスタキサンチン 0.05 wt % 含有のメタロセン系ポリプロピレン繊維である。(b) アスタキサンチン 0.05 wt % 含有のポリプロピレン繊維である。(c) アスタキサンチンを含まないポリプロピレン繊維である。

20

【図4】(a)、(b) 二酸化炭素媒体染色装置および (c) 二酸化炭素媒体染色による実験結果を示す図である

【図5】(a) 本発明の繊維製品（アスタキサンチン入りポリプロピレン系と通常のポリエステル系で交編した編物）を示す図（写真）である（表側）。(b) 本発明の繊維製品（アスタキサンチン入りポリプロピレン系と通常のポリエステル系で交編した編物）を示す図（写真）である（裏側）。(a') (b') 上記 (a)、(b) の模式図である。

【図6】年齢と皮膚弾力性の関係を示す図である。

【図7】アスタキサンチン加工品と対象品着用による皮膚弾力性の変化を示す図である。

30

【図8】アスタキサンチン加工品と対象品着用による皮膚弾力性の変化を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、本発明を適用したアスタキサンチンの繊維への固定化方法について代表的なキサントフィル類であるアスタキサンチンを事例として取りあげて以下に説明する。

【0019】

（第1の実施の形態）

アスタキサンチンをオレフィン系繊維に混練機により加熱溶融させて混練して紡糸する。図1および図2は使用した混練機（株式会社ムサシノキカイ製）と紡糸機（ユニプラス株式会社製、UM-2002R型）を示す。混練機は樹脂ペレットに熱をかけ、溶融した状態の樹脂にオイル状のアスタキサンチンを練り込み、これを冷却し、アスタキサンチン入り樹脂ペレット（マスターバッチ）を作製し、引き続き、アスタキサンチン入り樹脂ペレットのみ、またはアスタキサンチン入り樹脂ペレットと樹脂ペレットをドライブレンドし、紡糸する。アスタキサンチンは、アスタリールオイル 50 F（富士化学工業株式会社製：暗赤色で粘潤性のオイル）を用いた。オレフィン系繊維としては、ポリプロピレン、ポリエチレン、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体等が挙げられる。

40

上記アスタキサンチン入り樹脂ペレット（マスターバッチ）の作製には、ポット染色機による浸透処理も有効であった。染色ポットにオレフィン系樹脂とオイル状のアスタキサンチンを添加し、加温することで、樹脂表面からオイル状のアスタキサンチンを樹脂内部

50

に浸透処理させることが可能であり、本操作でマスターバッチを得ることが出来る。

混練機による実験では、前記樹脂がポリプロピレンの場合、混練温度が180 で混練時間が10分である実施例2が良好であった。アスタキサンチンは赤色を呈しているために、含有率が高いほど濃い赤色を呈するが、アルコール中に赤色或いはピンク色として溶出することが確認できた。

また、ポット染色機による実験では、前記樹脂がポリプロピレンの場合、温度が130 で加温時間が1時間である実施例4が良好であった。

【0020】

アスタキサンチンは、抗酸化物質の中で、特に一重項酸素の消去能力が格段に優れていることが知られている。一重項酸素は、皮膚の光老化に大きく関わっているので、一重項酸素に対する強力な消去活性を持つアスタキサンチンは、肌と接する肌着などの被服に使用されてその効果を発揮することが期待される。

10

【0021】

(1) 熔融混練

表2に示す条件で、混練機を用い、メタロセン系ポリプロピレンまたはポリプロピレンとアスタキサンチン含有オイル(富士化学工業株式会社製、アスタリールオイル50F:アスタキサンチン濃度5%)を5wt%で混練した。結果、アスタキサンチンは樹脂重量に対して0.25wt%である。

実施例1は、予め160 に加熱した混練機に、メタロセン系ポリプロピレン(日本ポリプロ株式会社製、商品名ウインテック)とアスタキサンチン(富士化学工業株式会社製、アスタリールオイル50F:アスタキサンチン濃度5%)を5wt%で混練機に投入し、混練温度160 で10分間加熱した。混練された樹脂はストランド状で混練機から押し出し、水浴で冷却し、ペレット状に破碎した。実施例2は樹脂としてポリプロピレン(日本ポリプロ株式会社製、商品名SA-08)を使用して混練温度を180 とし、実施例3は樹脂としてポリプロピレン(日本ポリプロ株式会社製、商品名SA-08)を使用し混練温度を200 にした。実施例2, 実施例3のその他の条件は実施例1と同様である。

20

実施例4では、ポリプロピレン(日本ポリプロ株式会社製、商品名SA-08)150gとアスタキサンチン(富士化学工業株式会社製、アスタリールオイル50F:アスタキサンチン濃度5%)3gを赤外線加熱ポット染色機(辻井染機工業株式会社製、MCD-306EP)に投入し、温度130 で1時間加熱した。添加したアスタキサンチンはほぼ全て樹脂であるポリプロピレンが吸収し、アスタキサンチンを0.1wt%含むポリプロピレン樹脂を作製できた。このアスタキサンチンが浸透処理した樹脂はそのままマスターバッチとして使用できた。

30

比較例1は、樹脂としてポリプロピレン(日本ポリプロ株式会社製、商品名SA-08)を使用し混練温度を170 とし、比較例2は樹脂としてポリプロピレン(日本ポリプロ株式会社製、商品名SA-08)を使用して混練温度を220 にとした。比較例1, 比較例2のその他の条件は実施例1と同様である。

混練温度が樹脂融点に近すぎると樹脂が十分に融解せず、混練不良を起こした(比較例1)。また、混練温度が高すぎる場合、例えば220 ではアスタキサンチンが分解し、アスタキサンチンの色が消失することが分かった(比較例2)。一方で、混練温度が200 まではアスタキサンチンの分解はほとんど進行せず、アスタキサンチンの色が残存したまま効率良く樹脂に混練することができた(実施例1, 2, 3)。

40

【0022】

【表 2】

	樹 脂		アスタキサンチン濃度	浸透処理または混練温度	結 果
実施例 1	メタロセン系 ポリプロピレン	融点 143℃	0.25wt%	180℃	○
実施例 2	ポリプロピレン	融点 165℃	0.25wt%	180℃	○
実施例 3	ポリプロピレン	融点 165℃	0.25wt%	200℃	○
実施例 4	ポリプロピレン	融点 165℃	0.1wt%	130℃	○
比較例 1	ポリプロピレン	融点 165℃	0.25wt%	170℃	×(分散性悪)
比較例 2	ポリプロピレン	融点 165℃	0.25wt%	220℃	×(アスタキサンチン分解)

10

【 0 0 2 3 】

(2) 紡糸

表 3 に示す条件で、紡糸機に実施例 1 で得られたアスタキサンチン 0.25wt% 含有のメタロセン系ポリプロピレンとメタロセン系ポリプロピレンを重量割合 1 : 4 で混合し、紡糸した。

実施例 5 は実施例 1 で得られたアスタキサンチン含有メタロセン系ポリプロピレンとアスタキサンチン未含有のメタロセン系ポリプロピレンを重量割合 1 : 4 でドライブレンドし、さらに紡糸機の押出機内で加熱溶解し、紡糸した。押出機内の温度は 180℃、紡糸ノズルは 24 ホール、最終巻き取り速度は 750m/min とし、得られた糸の繊度は 190dtex であった。結果、アスタキサンチンは樹脂重量に対して 0.05wt% である。

20

実施例 6 は樹脂としてポリプロピレン（日本ポリプロ株式会社製、商品名 SA-08）を使用して紡糸温度を 180℃ とし、実施例 7 は樹脂としてポリプロピレン（日本ポリプロ株式会社製、商品名 SA-08）、紡糸温度を 200℃ とした。実施例 6、実施例 7 のその他の条件は実施例 5 と同様である。

比較例 3 は紡糸温度を 160℃ とし、比較例 4 は樹脂としてポリプロピレン（日本ポリプロ株式会社製、商品名 SA-08）を使用して紡糸温度を 170℃ とした。比較例 5 は樹脂としてポリプロピレン（日本ポリプロ株式会社製、商品名 SA-08）、紡糸温度を 220℃ とした。比較例 3、比較例 4、比較例 5 のその他の条件は実施例 5 と同様である。

30

紡糸温度が樹脂融点に近すぎると樹脂が十分に融解せず、紡糸ノズルから樹脂を押し出すことが困難であった（比較例 3、4）。また、紡糸温度が高すぎる場合、例えば 220℃ ではアスタキサンチンが分解し、アスタキサンチンの色が消失することが分かった（比較例 5）。一方で、紡糸温度が 200℃ まではアスタキサンチンの分解はほとんど進行せず、アスタキサンチンの色が残存したまま効率良く紡糸することができた（実施例 5、6、7）。

図 3 は実施例 3 および実施例 7 により得られたアスタキサンチン 0.05wt% 含有の繊維である。橙色であるアスタキサンチンが繊維に含有されていることが視覚的に認識できた。また、得られた繊維の洗濯堅牢度と耐光堅牢度は、それぞれ 4 級と 3 級以上となり、通常の衣料用途として十分な耐久性を持った繊維であることを確認した。

40

【 0 0 2 4 】

【表 3】

紡糸条件

	樹 脂		アスタキサンチン濃度	紡糸温度	結 果	洗濯堅牢度	耐光堅牢度
実施例 5	メタロセン系ポリプロピレン	融点 143℃	0.05wt%	180℃	○	4 級	3 級以上
実施例 6	ポリプロピレン	融点 165℃	0.05wt%	180℃	○	4 級	3 級以上
実施例 7	ポリプロピレン	融点 165℃	0.05wt%	200℃	○	4 級	3 級以上
比較例 3	メタロセン系ポリプロピレン	融点 143℃	0.05wt%	160℃	×(紡糸不可)	—	—
比較例 4	ポリプロピレン	融点 165℃	0.05wt%	170℃	×(紡糸不可)	—	—
比較例 5	ポリプロピレン	融点 165℃	0.05wt%	220℃	×(アスタキサンチン分解)	—	—

10

【 0 0 2 5 】

(第 2 の実施の形態)

水に分散させたアスタキサンチンをポリプロピレン又はナイロン繊維に樹脂エマルジョンと水で加工液を調整し、パッドドライ法によりアスタキサンチンを繊維に固着した。具体的には、樹脂エマルジョン(20wt%)、アスタキサンチンとしてアスタリール10WS(富士化学工業株式会社製:アスタキサンチン含有量10wt%、水に分散可能)を5wt%、水(75wt%)の加工液を調整した。結果、アスタキサンチンは加工液中に0.5wt%含まれている。この加工液をピックアップ率100%になるように含浸・パディングを行った。これを風乾し、170℃で2分間乾燥を行った。樹脂としては水に分散できるものならば何でも良いが、エパール(エチレン/酢酸ビニル共重合体)、アクリル系、ウレタン系樹脂等が挙げられる。

20

実施例 8 はエパールエマルジョン(エチレンビニルアルコール:20wt%)、アスタキサンチンとしてアスタリール10WS(富士化学工業株式会社製)を5wt%とし、水(75wt%)の加工液を調整し、6ナイロンの生地ピックアップ率100%になるように含浸・パディングを行った。これを風乾し、170℃で2分間乾燥を行った。実施例 9 は加工液に紫外線吸収剤チヌビン(登録商標)を1wt%添加した。実施例 9 のその他の条件は実施例 8 と同様である。

30

比較例 6 はエパールエマルジョン(エチレンビニルアルコール:20wt%)を使用しないで実施し、比較例 6 のその他の条件は実施例 8 と同様である。

樹脂を用いると洗濯堅牢度および耐光堅牢度は向上し、通常の衣料用途として十分な耐久性を持った繊維が得られることを確認した。一方で樹脂量を20wt%から減らすと、これに比例して耐光性も低下した。すなわち樹脂量が多いと耐光性や洗濯耐久性は向上し、アスタキサンチンの徐放量は低下することを表しており、コーティング樹脂量でアスタキサンチン徐放量を調節することが可能である。さらに耐光性を向上させるため、紫外線吸収剤を加工液に添加しても良い。ここでの紫外線吸収剤とは、ユビナール(登録商標)、キマソープ(登録商標)、チヌビン(登録商標)(BASF社製)等が挙げられる。

40

【 0 0 2 6 】

【表 4】

パッドドライ条件

	パッドドライに用いた樹脂	加工液のアスタキサンチン濃度	洗濯堅牢度	耐光堅牢度
実施例 8	エパール(エチレン/酢酸ビニル共重合体)	0.5wt%	4 級	2 級
実施例 9	エパール(エチレン/酢酸ビニル共重合体)+紫外線吸収剤	0.5wt%	4 級	3 級
比較例 6	なし	0.5wt%	3 級	2 級未満

50

【 0 0 2 7 】

次に、第 1 と第 2 の実施の形態の紡糸した繊維にパッドドライ法により樹脂をコーティング加工した。これにより徐放量を抑制する方向での調節することが可能になる。

ここで、図 5 (a) (b) は、アスタキサンチン入り繊維で交編した編み物 1 1 の写真である。編み方を工夫し、裏面 (図 5 (b)) にはアスタキサンチン入り繊維が多く出るようにし、表面 (図 5 (a)) にはアスタキサンチン入り繊維がほとんど見えていない工夫がされている。裏面に肌に接触するようにする肌着等とする。交編のほか、混紡、混織、交織、又は、交編するものでも良い。本製品としては、繊維製品 (夏用の下着) 1 1 などの一方側面 (肌と接触する側) 1 に散点状に固定したものである。

【 0 0 2 8 】

10

(第 3 の実施の形態)

二酸化炭素媒体中における染色は、耐圧テクノ社製、T A S - 0 3 リアクターを使用し、アスタキサンチンオイル (アスタリール 5 0 F [富士化学工業社製、アスタキサンチン 5 % 含有]) をナイロン中空糸からなる編物に、温度 4 0 、圧力 5 M P a の二酸化炭素媒体中で 6 0 分処理した。アスタキサンチンオイルは編物に対して、重量比で 2 . 5 % o w f になるように加えた。結果、アスタキサンチンは編物に対して重量比で 0 . 1 2 5 % o w f である。

実施例 1 0 は二酸化炭素媒体染色装置内に、ナイロン中空糸からなる編物にアスタキサンチンオイル (アスタリール 5 0 F [富士化学工業社製、アスタキサンチン 5 % 含有]) を 2 . 5 % o w f で温度 4 0 、圧力 5 M P a の二酸化炭素媒体中で 6 0 分処理した。装置を常圧にした後、編物を取り出し、アスタキサンチン加工布を得た。

20

実施例 1 1 は実施例 1 0 と同様に、二酸化炭素媒体染色装置内に、ナイロン中空糸からなる編物にアスタキサンチンオイル (アスタリール 5 0 F [富士化学工業社製、アスタキサンチン 5 % 含有]) を 2 . 5 % o w f で温度 8 0 、圧力 2 5 M P a の二酸化炭素媒体中で 6 0 分処理した。装置を常圧にした後、編物を取り出し、アスタキサンチン加工布を得た。

比較例 7 は繊維として通常のナイロン繊維を使用し、比較例 8 は加工条件を、温度 1 2 5 、圧力 2 5 M P a 、処理時間 4 0 分とした。比較例 7 と比較例 8 のその他の条件は実施例 1 0 と同様である。

この二酸化炭素媒体中での染色法でアスタキサンチンを中空糸の中に入れることができた (図 4) 。図 4 は、二酸化炭素媒体中での染色法で、アスタキサンチンが繊維に入った中空糸の断面の顕微鏡写真である。

30

【 0 0 2 9 】

【 表 5 】

二酸化炭素媒体中での固定化条件

	繊維	アスタキサンチン含有量	処理条件	結果	洗濯堅牢度
実施例 1 0	ナイロン中空糸	0.125%owf	5MPa、40℃、60分	○	3級以上
実施例 1 1	ナイロン中空糸	0.125%owf	25MPa、80℃、60分	○	3級以上
比較例 7	ナイロン糸	0.125%owf	5MPa、40℃、60分	× (アスタキサンチン固着量は不十分)	—
比較例 8	ナイロン中空糸	0.125%owf	25MPa、125℃、40分	× (アスタキサンチン分解、ナイロンの硬化)	—

40

【 0 0 3 0 】

実施例 9 で得られたアスタキサンチン加工品 (サポータで前腕内側に就寝時固定した。期間は約 3 週間である。) の使用による肌質改善効果を検証するため、表 6 に示す条件で、アンチエイジング効果 (肌質改善効果) を検証した。

50

被験者にはアスタキサンチン加工品およびプラセボ品であるアスタキサンチンを含ない加工布(エチレンビニルアルコール、紫外線吸収剤のみを含む)を各4組ずつアルミ製パック内に密封した状態で支給し、おおよそ1週間毎に新品と取り替えるように依頼した。

肌質測定は、環境試験室において行った。両腕(観察部位)をぬるま湯にて洗い、環境試験室(湿度 $50 \pm 10\%$ 、室温 22 ± 1 に設定)にて30分以上安静に待機させた上で測定した。測定項目は皮膚弾力性である。皮膚弾力性はキュートメータ(Courage + Khazaka社製、MPA580型)を用いた。

【0031】

【表6】

着用試験条件

被験品名	試験品(アスタキサンチン固定化腕用サポータ)および対象品
対象被験者	被験者数：11名 右腕：試験品使用 左腕：対象品使用
着用方法	就寝中に前腕部に着用
観察時期	使用前および3週後

皮膚弾力性は加齢と共に減少することが知られており、本実験でも同様の傾向が見られた(図6)。

【0032】

皮膚弾力性に関して、被験者の全平均値はアスタキサンチン加工品を約3週間着用した側は、0.60から0.63に4%増加した一方で、対象品は0.62から0.61に3%減少した(図8)。先の図6からアスタキサンチンのアンチエイジング効果を検証したところ、皮膚弾力性0.60は53.25才に相当する一方で、皮膚弾力性0.63は48.25才に相当することから、アスタキサンチン加工品を着用することで、約5才分の肌質改善効果があったと見積もることができた。また、各被験者の着用前後の皮膚弾力性値について検定を行った。今回の測定では、ある特定の被験者がサポータ着用により、どのように数値が変化したかを左右腕それぞれで比較できるため、対をなすデータのt検定とした。結果、アスタキサンチン加工品のP値は0.024であり、有意水準95%以上で上昇したことが分かった。一方で、対象品のP値は0.052であったため、着用による減少が有意傾向であった(図8)。

【0033】

今回、アスタキサンチンを事例として取りあげたが、一般的に繊維との親和性や耐光性が低いその他のキサントフィル類に関しても同様の効果を得ることが可能である。本発明のキサントフィル類の繊維への固定化方法によりキサントフィル類を繊維に固定すると、除放効果が得られるとともに耐光性が向上し、さらに洗濯堅牢度や耐光堅牢度のJIS基準を満たす合成繊維を提供することが可能となる。

【符号の説明】

【0034】

1 繊維製品(粘着パッチ)、

11 繊維製品(肌着)

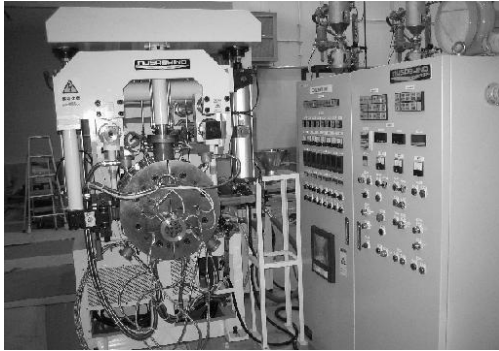
【要約】

【課題】 洗濯堅牢度がJIS3級以上であり、耐光堅牢度がJIS2級以上であり、また、徐放量を調整可能なアスタキサンチンの繊維への固定化方法を提供する。

【解決手段】 アスタキサンチンを繊維に固定化する方法において、アスタキサンチンをオレフィン系繊維又はナイロン繊維の中空糸に80以下で圧力25MPa以下の二酸化炭素媒体中で染色固定化することの特徴とする。

【選択図】 図1

【図 1】



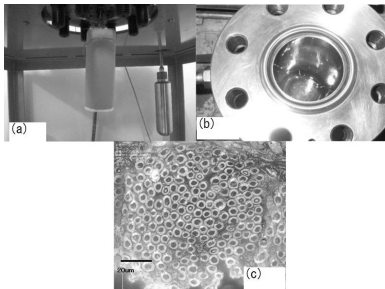
【図 2】



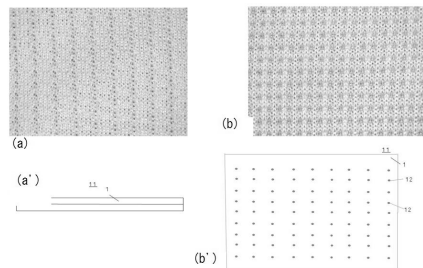
【図 3】



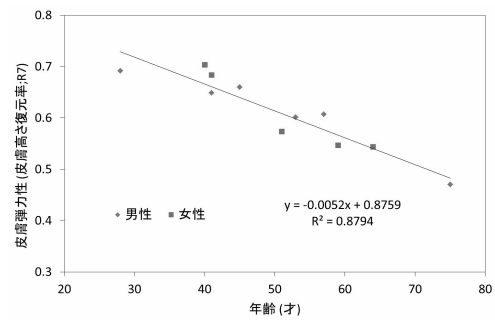
【図 4】



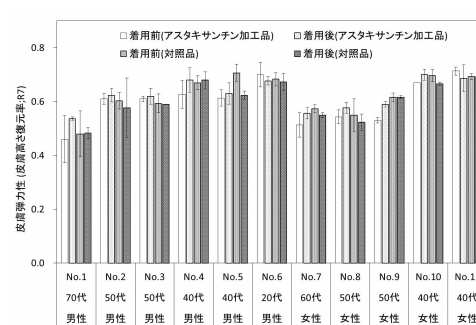
【図 5】



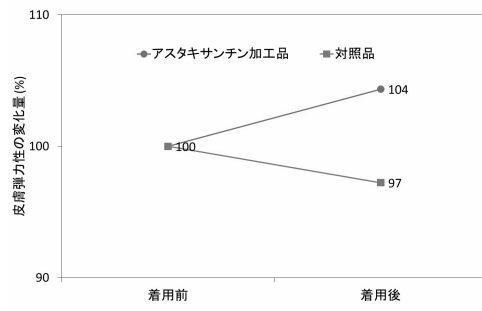
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

- (72)発明者 惣川 武勇
石川県能美市浜町ヌ 1 6 1 - 4 テックワン株式会社内
- (72)発明者 金法 順正
石川県能美市浜町ヌ 1 6 7 小松精練株式会社内
- (72)発明者 魚住 幸之助
石川県能美市浜町ヌ 1 6 7 小松精練株式会社内
- (72)発明者 大宮 久佳
石川県小松市龍助町 1 3 5 番地 株式会社ムツミテキスタイル内
- (72)発明者 森 浩人
石川県能美市辰口町 1 0 7 株式会社白龍内
- (72)発明者 越田 隆夫
石川県金沢市広岡 1 丁目 4 番 1 6 号 前多株式会社内
- (72)発明者 梶 政隆
石川県金沢市梅田町 8 4 8 番地 カジナイロン株式会社内
- (72)発明者 田畑 裕之
石川県金沢市鞍月 2 丁目 1 番地 石川県工業試験場内
- (72)発明者 沢野井 康成
石川県金沢市鞍月 2 丁目 1 番地 石川県工業試験場内
- (72)発明者 神谷 淳
石川県金沢市鞍月 2 丁目 1 番地 石川県工業試験場内

審査官 久保田 葵

- (56)参考文献 特開 2 0 0 1 - 0 9 7 8 3 9 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 3 3 4 0 5 (J P , A)
特表 2 0 1 1 - 5 3 0 4 9 1 (J P , A)
特表 2 0 1 3 - 5 2 7 3 2 8 (J P , A)
特表 2 0 0 3 - 5 3 4 3 8 9 (J P , A)
特開 2 0 0 3 - 9 3 1 5 2 (J P , A)
特開平 1 - 2 2 3 9 0 8 (J P , A)
特開平 1 - 2 6 0 0 6 1 (J P , A)
特開 2 0 1 3 - 1 5 5 4 6 7 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

D 0 6 M 1 0 / 0 0 - 1 6 / 0 0 、 1 9 / 0 0 - 2 3 / 1 8
D 0 6 P 1 / 0 0 - 7 / 0 0