

(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2004-131647
(P2004-131647A)

(43) 公開日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08B 37/08	C08B 37/08	A 4C081
A61L 31/00	A61L 31/00	T 4C090
C08G 81/00	C08G 81/00	4J031
D06M 13/11	D06M 13/11	4L033
D06M 15/03	D06M 15/03	

審査請求 有 請求項の数 11 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2002-299131 (P2002-299131)	(71) 出願人	501167644 独立行政法人農業生物資源研究所 茨城県つくば市観音台2丁目1-2
(22) 出願日	平成14年10月11日 (2002.10.11)	(74) 代理人	100119585 弁理士 東田 潔
		(74) 代理人	100120802 弁理士 山下 雅昭
		(74) 代理人	100106105 弁理士 打揚 洋次
		(72) 発明者	塚田 益裕 茨城県つくば市大わし1-2 独立行政法人農業生物資源研究所内
		(72) 発明者	羽賀 篤信 茨城県つくば市大わし1-2 独立行政法人農業生物資源研究所内

最終頁に続く

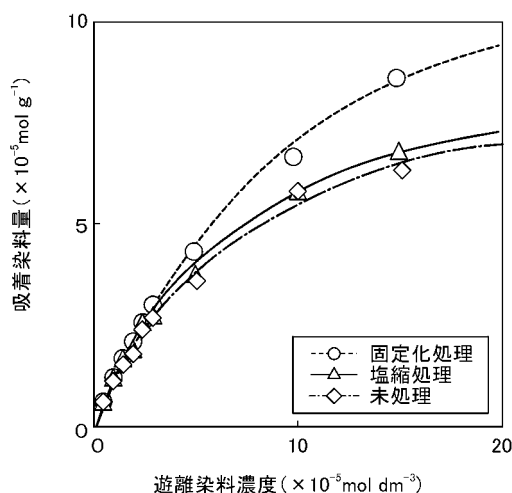
(54) 【発明の名称】 絹タンパク質とキトサンとの複合体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 染色などの工程においても、絹糸表面に附着したり絹糸内部に含有されたキトサンが脱離することがないような絹タンパク質とキトサンとの複合体およびその製造方法の提供。

【解決手段】 キトサン同士の架橋結合に加えて、キトサンと絹タンパク質との間にも架橋結合が導入されてなる絹タンパク質とキトサンとの複合体。絹タンパク質が、中性塩水溶液中で塩縮処理された絹糸である。絹糸にキトサンの酢酸水溶液を含浸させてキトサン含有絹糸を製造し、このキトサン含有絹糸に架橋剤を作用させて複合体を得る。

【選択図】 図2



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

絹タンパク質とキトサンとの複合体であって、キトサン同士の架橋結合に加えて、キトサンと絹タンパク質との間にも架橋結合が導入されてなることを特徴とする複合体。

【請求項 2】

前記絹タンパク質が、前処理として中性塩水溶液中で塩縮処理された絹糸であることを特徴とする請求項 1 記載の複合体。

【請求項 3】

前記架橋結合の導入が、架橋剤として、グリセロールポリグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、およびポリエチレングリコールジグリシジルエーテルから選ばれた二官能性のエポキシ化合物もしくは三官能性のエポキシ化合物、またはソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、およびペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルから選ばれた多官能性のエポキシ化合物を用いて行われたことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の複合体。

10

【請求項 4】

昆虫由来の絹糸にキトサン水溶液を含浸させてキトサン含有絹糸を製造し、このキトサン含有絹糸に架橋剤を作用させてキトサン含有絹糸に架橋結合を導入させ、絹タンパク質とキトサンとの複合体を得ることを特徴とする複合体の製造方法。

20

【請求項 5】

前記昆虫由来の絹糸が前処理として塩縮処理されたものであり、この塩縮処理が中性塩水溶液を用いて行われることを特徴とする請求項 4 記載の複合体の製造方法。

【請求項 6】

前記塩縮処理後、水分除去や乾燥をさせることなく、塩縮処理された絹糸をキトサン水溶液に浸漬してキトサン含有絹糸を得ることを特徴とする請求項 5 記載の複合体の製造方法。

【請求項 7】

前記塩縮処理された絹糸をキトサン含有酢酸水溶液に浸漬してキトサン含有絹糸を得ることを特徴とする請求項 5 または 6 記載の複合体の製造方法。

30

【請求項 8】

前記塩縮が、臭化リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウム、チオシアン酸リチウム、硝酸カルシウム、および塩化カルシウムから選ばれた中性塩を用いて行われることを特徴とする請求項 5 ~ 7 のいずれかに記載の複合体の製造方法。

【請求項 9】

前記架橋結合の導入が、水または有機溶媒の存在下で行われることを特徴とする請求項 4 ~ 8 のいずれかに記載の複合体の製造方法。

【請求項 10】

前記架橋結合の導入が、40 ~ 80 で行われることを特徴とする請求項 4 ~ 9 のいずれかに記載の複合体の製造方法。

40

【請求項 11】

前記架橋剤が、グリセロールポリグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、およびポリエチレングリコールジグリシジルエーテルから選ばれた二官能性のエポキシ化合物もしくは三官能性のエポキシ化合物、またはソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、およびペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルから選ばれた多官能性のエポキシ化合物であることを特徴とする請求項 4 ~ 10 のいずれかに記載の複合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

50

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、絹タンパク質とキトサンとの複合体およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】

絹糸は、吸湿性、染色性、風合い感の諸点で衣料素材として優れた実用的な性質を有しているため、和装分野での素材を中心に用いられてきた。また、最近は安価な絹製品の輸入量が増加し、洋装分野においても絹製品が多用されるようになった。絹糸は織物素材として用いられて久しいが、絹糸には捲縮性が無いためにニット素材として利用されることはなかった。絹糸を編物用素材として利用することができれば、絹糸の需要を拡大させることが可能となるであろう。

10

【0003】

そのため、従来、絹糸を塩縮処理して絹糸に特定の機能を付与する試みがなされている。すなわち、加熱した中性塩水溶液中に絹糸を浸漬すると、浸漬後数十秒～数分の短時間に絹糸が膨潤し、繊維長方向に著しく縮む（これを塩縮といい、捲縮ということもある）。絹糸を塩縮させるための中性塩としては、硝酸カルシウムがよく知られており、その水溶液で処理する方法が一般的である（例えば、非特許文献1参照）。この場合、密度が $1.410 \sim 1.420 \text{ g/cm}^3$ の加熱した硝酸カルシウム水溶液に絹糸を浸漬すると、中性塩水溶液中に約1分浸漬する塩縮過程で塩縮率が40%に達する。中性塩水溶液に家蚕絹糸を浸漬すると、通常20秒程度の短い浸漬時間で、家蚕絹糸は膨潤し、繊維長が縮み、その結果、絹糸表面が不規則となり捲縮する。このような塩縮処理により、絹糸は柔らかくなり、また、糸嵩が増して、軽くソフトな肌触りになる。嵩高い素材は空気を多く含み柔らかいので、ニット素材などの衣料素材として好んで利活用されている。

20

【0004】

また、天然高分子であるキトサンは、オキアミ、カニなどの甲殻類の甲皮中に含まれるキチンのアセチル基を化学的に取り除く「脱アセチル化反応」により得られ、各種産業資材として広範に利活用され、それらの用途は多岐にわたっている。繊維そのものとしての用途のほかに、衣料用加工剤としての利用も可能である。このように、甲殻類由来のキチン、キトサンは、様々な分野で付加価値の高い素材である。

キトサンは、優れたタンパク質吸着能を持っているものの、粉末状、またはフレーク状のキトサンをそのまま用いた場合は、成形性や物理的強度が劣悪であるため用途が限られ、実用価値を付与した利用形態を取ることが困難であった。キトサンはまた、乳酸、蟻酸、酢酸、メタンスルホン酸等の有機酸に溶解する際、有機酸の酸性が強いとキトサン本来の高い分子量が低下し、出来上がった形成物の成形性が劣悪なものになってしまう。

30

【0005】

そこで、キトサンが酢酸水溶液に良く溶けることから、キトサンの酢酸水溶液をスタート物質とすることにより、繊維、膜等の成形体を形成する試みがなされた。キトサン成形体の繊維や膜の特性は、キトサンの糖鎖すなわちキトサンの化学構造に起因するものであり、この特性を活かして利用を図ることが望ましい。しかし、キトサン成形体である繊維の強度や伸度等の機械的特性は、成形体が乾燥状態にあるかあるいは湿潤状態にあるかで異なり、特に湿潤状態では、特性が著しく低下するということが実用上の問題となっている。

40

上記のようなキトサンの多様な機能に着目し、繊維にキトサンを付着させる技術が開発されている。例えば、綿繊維をキトサンで前処理することにより、直接染料が効率的に繊維素材に吸着され、染着量が増加することが知られている（例えば、非特許文献2参照）。

【0006】

また、絹糸にキトサンを導入しようとの試みもある。例えば、キトサンを絹糸表面に付着させることにより直接染料での染色性が改善され、染色速度が増加することが報告されている（例えば、非特許文献3参照）。この非特許文献3記載のキトサン浸漬処理は、絹糸をキトサンの酢酸水溶液に浸漬し、熱処理するというものであり、キトサンが絹糸表面に

50

付着しているだけで、キトサンが絹糸の内部に拡散しまたは結合しているわけではない。すなわち、絹糸表面にキトサンを付着させるために、家蚕絹糸をキトサンの酢酸水溶液に浸漬し、その後乾燥させているに過ぎない。つまり、キトサンの酢酸水溶液中で絹糸をパッド（２ディップ、２ニップ）することで、絹糸表面をキトサンで被覆させようとしたものである（例えば、非特許文献４参照）。

【０００７】

上記した非特許文献３および４記載の方法では、絹糸表面にキトサンの薄膜が物理的に付着するだけであり、キトサンが絹糸内部に入っていないために耐久性が低いという問題がある。また、付着キトサンと絹糸の間には特別な化学結合が導入されておらず、これら従来の方法で調製した素材を酸性染料や酸性媒染染料で染色しても、染着量が極わずか増

10

【０００８】

【非特許文献１】

加藤弘、日本蚕糸学雑誌、５９， ２７１ - ２７９， ２８０ - ２８７， ３４１ - ３４９（１９９０）

【非特許文献２】

J. A. Rippon, J. Soc. Dyers and Colourists, 100, 298 - 303 (1984)

【非特許文献３】

加古武および片山明、日本蚕糸学雑誌、６８， ４２９ - ４３１（１９９９）

20

【非特許文献４】

加古武および片山明、日本蚕糸学雑誌、５７， ３１ - ３７（１９８８）

【非特許文献５】

加古武および片山明、日本蚕糸学雑誌、５８， ３７４ - ３７９（１９８９）

【０００９】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来技術で製造したキトサン処理絹糸においては、キトサン処理を施していない絹糸の染色性を越える染色性の向上は見られないという欠点があった（非特許文献３～５）。この欠点は、（１）絹糸をキトサン水溶液でパッド・ドライ処理した場合、絹糸表面にはキトサンの付着量が極少量であること、また、（２）キトサンは絹糸表面に単に物理的に付着しているに過ぎないため、染色工程などの反応過程でキトサンが絹糸表面から脱離し易いことなどに起因する。一般の染色プロセスでは、染色時に染色浴の温度を高温にしなければならず、また、水洗い、熱水処理などを絹糸が繰り返し受けるので、絹糸表面を被覆するだけで、絹糸（絹タンパク質）と化学的に結合していないキトサンは脱離し易かった

30

【００１０】

上記キトサンあるいはキトサン成形体の欠点を補い、化学反応性が高い絹タンパク質などの生体高分子の機能をキトサンに新たに付与することができるならば、キトサンの機能を更に多様化させた素材を調製することができる。そのため、キトサン単独の優れた機能を低下させることなく、天然タンパク質である繊維状の絹タンパク質単独の機能を発揮させ

40

【００１１】

こうした従来の問題点を解決するには、キトサンと絹とに強固な結合を導入することでキトサンと絹タンパク質及びキトサン同士を結合すると共に、素材を完全に水不溶化させる必要があった。

本発明の課題は、上記従来技術の問題点を解決することにより、染色などの工程においても、絹糸表面に付着したあるいは絹糸内部に含有されたキトサンが脱離することがないような絹タンパク質とキトサンとの新規複合体およびその製造方法を提供することにある。

【００１２】

【課題を解決するための手段】

50

本発明者らは、家蚕絹糸や野蚕絹糸などを対象にして、前処理としての第1段階で、中性塩水溶液で浸漬処理することにより絹糸を塩縮させ、絹糸の微細構造が粗となるようにした後、塩縮絹糸をキトサン酢酸水溶液に浸漬し、絹糸内部にキトサンを含浸せしめ、キトサンを含有する絹タンパク質を製造し、その後、第2段階で、キトサンを含有する絹タンパク質に対し架橋剤を作用させ、(1)絹タンパク質とキトサン、および(2)絹糸に充填したキトサン間に化学結合を導入せしめ、絹フィブリンである絹タンパク質とキトサンとの複合体を水不溶化させることで新規素材が製造できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0013】

本発明の複合体は、絹タンパク質とキトサンとの複合体であって、キトサン同士の架橋結合に加えて、キトサンと絹タンパク質の間にも架橋結合が導入されてなることを特徴とする。

10

上記絹タンパク質は、前処理として中性塩水溶液中で塩縮処理された絹糸であることが好ましい。

【0014】

架橋結合の導入は、架橋剤として、グリセロールポリグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、およびポリエチレングリコールジグリシジルエーテルから選ばれた二官能性のエポキシ化合物もしくは三官能性のエポキシ化合物、またはソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、およびペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルから選ばれた多官能性のエポキシ化合物を用いて行われることが好ましい。

20

【0015】

本発明の複合体の製造方法は、昆虫由来の絹糸にキトサン水溶液を含浸させてキトサン含有絹糸を製造し、このキトサン含有絹糸に架橋剤を作用させてキトサン含有絹糸に架橋結合を導入させ、絹タンパク質とキトサンとの複合体を得ることを特徴とする。

上記昆虫由来の絹糸は、前処理として塩縮処理されたものであり、この塩縮処理が中性塩水溶液を用いて行われることを特徴とする。

上記塩縮処理後、水分除去や乾燥をさせることなく、塩縮処理された絹糸をキトサン水溶液に浸漬してキトサン含有絹糸を得ることが好ましい。

30

上記塩縮処理された絹糸をキトサン含有酢酸水溶液に浸漬してキトサン含有絹糸を得ることが好ましい。

【0016】

上記複合体の製造方法において、塩縮は、臭化リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウム、チオシアン酸リチウム、硝酸カルシウム、および塩化カルシウムから選ばれた中性塩を用いて行われることが好ましい。また、架橋結合の導入は、水または有機溶媒の存在下、40~90で行われることが好ましい。架橋反応の温度が40未満であると反応効率が低いため反応に長時間かかるので好ましくない。また、架橋反応の温度が90を超えるとエネルギー効率の面から判断して経済的・効率的でない。

上記製造方法において用いられる架橋剤は、上記した通りである。

40

【0017】**【発明の実施の形態】**

本発明における処理対象物としては、家蚕絹糸、野蚕絹糸などの絹タンパク質繊維である天然タンパク質繊維を挙げることができる。処理対象物の形態としては繊維、繊維製品もしくはその繊維集合体であってもよい。

【0018】

以下、絹糸を例にとり、本発明の実施の形態を説明する。

本発明は、前処理として絹糸を中性塩水溶液を用いて塩縮させた後、この塩縮絹糸をキトサンの酢酸水溶液に浸漬して、キトサンを絹糸に導入し、次の工程で絹糸に導入されたキトサンと絹糸とをまたキトサン同士を架橋剤で化学結合させてなるキトサン含有絹糸から

50

なる複合体に関するものである。本発明によれば、絹糸本来の力学的特性を低下させないよう、塩縮処理では塩縮率を一定値以下に抑える。この塩縮工程で絹糸の微細構造を粗となるようにして、この絹糸をキトサンの酢酸水溶液に浸漬した場合に、キトサンを絹糸内に拡散・導入し易くする。本発明によれば、「絹タンパク質とキトサンとの複合体」を製造する過程で、絹糸本来の機械的特性を劣化することは無く、絹本来の特性を維持することができる。また、キトサンが持つ優れた染色性等の特性を絹糸に付与することもできる。

【0019】

このように繊維状の絹糸にキトサンを導入することでキトサン含有の絹糸が得られ、しかもキトサンと絹タンパク質との間、および絹糸に充填したキトサンとキトサンとの間には架橋結合が導入されて、両者は確実に水不溶化している。

10

本発明による絹タンパク質とキトサンとの複合体は、繊維状、織物状、真綿状、不織布状、あるいは粉末状、膜状のような各種形態の複合体として利用できる。

このキトサン含有絹糸複合体の染色性は、染着率において、未処理絹糸の場合よりも高いので、衣料用素材を始めとする各種産業資材としての利用範囲が広がる。

【0020】

本発明によれば、前処理としての塩縮加工を行う際に用いられる中性塩としては、例えば、上記したように、臭化リチウム、硝酸リチウム、塩化リチウム、チオシアン酸リチウム、硝酸カルシウム、または塩化カルシウム等を挙げることができ、これらの中性塩は無水物でもよいし、水和物であっても同様に利用できる。この塩縮加工における加熱処理は、一般に60～95、好ましくは75～95、さらに好ましくは80～90で行うとよい。60未満だと、塩縮は起こりにくく、95を超えると、塩縮は起こるが家蚕絹糸などの膨潤が進みすぎて塩縮率を制御することが困難となる。また、塩縮処理時間は、中性塩の種類、濃度とも関連するが、家蚕絹糸等の収縮状態を観察しながら適宜調節すればよい。一般的には、1分～30分、好ましくは5～30分である。特に20分程度が安定した塩縮効果を示すには好都合である。

20

【0021】

塩縮加工において、高濃度の中性塩水溶液を用い、高温で、しかも長時間処理すると高塩縮率の絹糸が得られる。塩縮率は30%以下が好ましく、30%を超えると絹糸本来の機械的特性は劣化してしまう。また、塩縮率が5%未満であるとキトサンの導入量が少なくなってしまう、所期の目的を達成することができない。そのため、強度や伸度を低下させないで所望の特性を維持した絹糸を得るには、塩縮率は30%以下に抑えることが望ましく、一般には、塩縮率を5～30%、好ましくは10～20%にする。

30

上記したように、塩縮加工した絹糸にキトサンを少しでも多く含浸させるには、高塩縮率の絹糸を用いることが望ましいが、塩縮率が高くなる程絹糸の力学的特性が劣化するという特性を考慮した上で所定の加工を行うことが望ましい。そのため、目的に応じて、塩縮率とキトサン含有率とのバランスを考慮に入れ、上記塩縮率の範囲内の絹糸を用いる必要がある。

【0022】

本発明で用いることができるキトサンは、公知のキトサンでもよいし、キチンを以下述べるような公知の方法でN-脱アセチル化して調製したキトサンでもよい。

40

キトサンは、例えば、甲殻類由来のキチンを40～50%水酸化ナトリウム溶液中、80～120で数時間処理することによりN-脱アセチル化することで得られる。この場合、N-脱アセチル化に用いる薬剤、pH等の操作条件としては従来知られている条件が適用できる。例えば、Brineら、Comp. Biochem. Physiol., 69B, 283(1983)に記載の条件が適用可能である。

キチンのアセチル基を除去する公知の脱アセチル化の概要を以下に説明する。

キチンが濃アルカリに溶けることを利用して均一系で脱アセチル化を行うと、脱アセチル化度が40～60%の範囲にかぎり、部分脱アセチルキチンは水に可溶になる。その標準的調製法は次の通りである。

50

【0023】

粉末キチン(80メッシュ通過)3.0gを40wt%のNaOH 75gに懸濁させ、減圧下で25℃で3時間放置する。生成したアルカリキチンを機械的に攪拌しつつ、255gの砕いた氷を加え、キチン1%、アルカリ10%を含む溶液を調製する。次いで、この溶液300gを25℃で77時間放置したのち、5℃以下に冷却する。この場合、中和熱による温度上昇を防ぐために、砕いた氷210gを加え、初め濃HCl、次いで希HClをpHが8.7になるまで添加する。得られた溶液を0.5のアセトン・水混合物(アセトン:水=7:1)5L中に滴下する(アセトン濃度をほぼ一定に保つため、同時に冷アセトンも滴下する)。生成した白色繊維状沈殿を、NaClがなくなるまで、上記と同様の配合割合のアセトン・水混合物で洗い、さらにアセトンで洗ったのち、五酸化リン上で乾燥する。かくして、所定の脱アセチル化度を有する脱アセチルキチンであるキトサンが得られる。

10

【0024】

キチンをスタート物質にして脱アセチル化度が異なる部分脱アセチルキチンであるキトサンを得る場合、脱アセチル化度は70%~100%であればよく、90%以上であれば酢酸水溶液への可溶化がさらに容易になるため特に好ましい。脱アセチル化度が70%より低いキトサンの酢酸水溶液で浸漬処理した絹糸を、代表的な酸性染料、例えば、C.I. Acid Orange 7(Orange II)(以下この染料をORと略記する場合もある)で染色すると、アセチル化度が高い程染料の吸着量は低下する。これは、染料の吸着座席であるアミノ基が少ないためである。また、脱アセチル化度が70%より低いと、酢酸水溶液に溶解難くなり、その結果、エポキシ化合物で処理しても、絹フィブロイン(絹タンパク質)とキトサンとの間の架橋が起こり難くなる。

20

【0025】

かくして得られたキトサンは、乳酸、蟻酸、酢酸、およびメタンスルホン酸などの有機酸に溶解させることができるので、キトサンを上記塩縮絹糸に含浸させるには、キトサンを含むこれらの有機酸水溶液に塩縮絹糸を一定時間浸漬すればよい。しかし、高分子量のキトサンが加水分解して低分子化すると、成形性が良好であるというキトサンの特性は失われてしまう。キトサン本来の分子量を低下させることのない好ましい有機酸は上記有機酸のうち酢酸である。その理論的な根拠は次の通りである。

【0026】

酸の強さの目安である酸解離定数 k_a (値が大きい程強い酸)から、 $pka(=-\log k_a)$ が求まる。この値が小さい程強酸となる。上記有機酸のうち、酢酸、蟻酸、乳酸の pka 値は、それぞれ、4.76, 3.75, 3.86と試算できる。したがって、キトサンを溶解するのに最も好ましいのは、 pka 値が大きく、価格面で安価な、生体への毒性が少ない酢酸である。 pka 値が大きいということは、キトサンを溶解する際、キトサンに穏やかに作用して溶解させるので、キトサンの分子量を著しく低下させることはないことを意味する。上記酸の中でメタンスルホン酸はキトサンを溶解する際、最もキトサンの分子量を低下させる危険性が高いので、注意して用いることが必要である。

30

【0027】

塩縮した絹糸にキトサンを含有させる際に、例えば、5~15%濃度の酢酸水溶液にキトサンを溶解したものを用いることが好ましい。酢酸濃度が5%未満だとキトサンの溶解が十分ではなく、15%を超えるとキトサンが若干の加水分解を起こす恐れがある。酢酸水溶液に塩縮した絹糸を浸漬するには試料を静置しておけばよく、浸漬温度は10~50℃、好ましくは25~45℃であり、浸漬時間は1時間~24時間でよい。かくして得られた絹糸とキトサンとの複合体の染色効果は、絹糸へのキトサン導入量が多ければ多い程高い。キトサン導入量は絹糸を塩縮加工することで増加する非晶領域の分量(体積)で決まる。

40

【0028】

上記のようにして得られた絹糸にキトサンが含浸した「絹タンパク質とキトサンとの複合体」を次いで架橋処理して架橋結合を導入する。この架橋結合を導入するために利用でき

50

る架橋剤としては、公知のタンパク質用架橋剤、例えば、エポキシ化合物や、グリオキサールおよびグルタルアルデヒドなどのアルデヒド化合物や、ヘキサメチレンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物や、エピクロロヒドリンなどのエポキシ-クロロエーテル化合物や、トリアクリロイルヘキサヒドロトリアシン(TAF)などを用いることが考えられる。上記の架橋剤のうち、エポキシ化合物は、キトサンの酢酸水溶液中で他の触媒を用いることなくキトサンの架橋反応をスムーズに進行させることができるため、好ましく用いられる。

【0029】

エポキシ化合物としては、以下述べるような二官能性、三官能性、あるいは多官能性のエポキシ化合物が挙げられる。

例えば、グリセロールポリグリシジルエーテル、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、およびポリエチレングリコールジグリシジルエーテルから選ばれた二官能性のエポキシ化合物もしくは三官能性のエポキシ化合物、またはソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、およびペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルから選ばれた多官能性のエポキシ化合物を用いることが好ましい。

【0030】

これらの多様なエポキシ化合物のうち、エチレングリコールジグリシジルエーテル(以下、EGDGEと略記する。)などの二官能性のエポキシ化合物は、(1)固形物を含まない溶液状態の均一系から触媒無しで橋かけでき、(2)反応性が高く、(3)分子量もそれ程大きくないなどの理由で最も好ましい。二官能性のエポキシ化合物のEGDGEは、分子量が比較的小さく、均一系において橋かけ反応を起しやすい。また、分子量が小さいため、繊維中のキトサン部分にEGDGEが十分に拡散し、架橋剤としての役割を果たす。

【0031】

上記エポキシ化合物によりキトサン含有絹糸に架橋結合を導入する場合、所定濃度のエポキシ化合物を含む水中またはテトラクロロエタンなどの有機溶媒中でキトサン含有絹糸を処理する。この場合、反応温度は40~90程度、好ましくは60~80程度である。反応温度が40未満であると、反応効率が低いため反応に長時間かかるので好ましくない。通常、キトサンの橋かけ反応はメタノールで希釈した水溶液系で行うので、なるべく低温でかつ反応効率の良い温度で反応させるとよい。例えば、70程度で反応させると、反応時間は、通常2時間以上、好ましくは3時間程度である。反応系を水のかわりに上記したテトラクロロエタンなどの有機溶媒で行うと、反応効率は著しく高くなるが、作業のしやすさや、環境保全の視点からすると、水系での反応の方が好ましい。

【0032】

EGDGEを架橋剤として用いる場合、エポキシ化合物の添加量は、通常、使用するキトサンと絹タンパク質とに含まれる総塩基性基の全モル数の5~100%程度、好ましくは5~50%程度がよい。EGDGE量が総塩基性基の全モル数の5%未満であると、架橋効果が弱まり、絹糸に含浸したキトサンや絹タンパク質を十分に水不溶化できない。また、このEGDGE量が100%を超えると、塩基性基に対するエポキシ化合物の置換率が高まり、二次元ネットワークが過度に形成してしまい、試料中への染料への浸透、あるいは試料への染料の反応拠点となる座席(基質中の塩基性基)が減少してしまうため、染着量が減少してしまう。試料への染着量をできるだけ多くするには、架橋反応にともなう塩基性基の減少割合が過度にならないように制御することが望まれる。

【0033】

なお、1個のエポキシ基を有する一官能性のエポキシ化合物は、絹やキトサンと反応するが、一官能性のため分子間で架橋反応することができないので利用できない。三官能性もしくは多官能性のエポキシ化合物は、絹やキトサンと反応して、三次元のネットワークを形成し、絹とキトサンとの複合体は不溶化する。その結果、耐薬品性は向上するが、橋か

10

20

30

40

50

け密度が高すぎて染料が拡散し難くなり、染色性を向上させるという点からは好ましくない。したがって、これらのエポキシ化合物を用いる際には、三次元ネットワークの形成を所望によりコントロールすることが必要である。

【0034】

アルデヒド化合物は、タンパク質用架橋剤として最もよく用いられる試薬であるが、アルデヒド化合物が反応する結果、タンパク質に $-CH=N-$ 結合が導入され、タンパク質が着色する原因となり、また、室温でも塩酸溶液で分解されてしまうという欠点がある。これは、アルデヒド化合物によりタンパク質に架橋結合を導入して水不溶化すると、塩酸水溶液で加水分解され易くなるというタンパク質の特性によるものである。したがって、アルデヒド化合物を用いる場合は、アルデヒド化合物が反応する結果としてタンパク質に導入された $-CH=N$ 部位を還元して、 $-CH_2-NH-$ の形にし、塩酸溶液で加水分解の程度を抑制することが必要である。また、イソシアネート化合物は、一般に、水が存在すると反応が急激に起こって架橋導入量を制御することが困難であるため、無水状態の有機溶媒系で反応を行うことが好ましい。したがって、本発明において水系で架橋反応を行う場合には、イソシアネート化合物よりもエポキシ化合物が好ましい。

10

【0035】

上記したように、天然高分子であるキトサンならびに蚕由来の絹タンパク質はいずれも天然生体高分子として将来有望な素材であり、いずれも化学反応の拠点となる活性基を多く含む。これらの素材に化学的修飾加工を施すことにより、単独の素材の特性に加えて、染色性、耐薬品性等の機能を付与することができる。また、キトサンを含有した絹タンパク質は、絹糸の優れた機械的特性に加えて、様々な生化学特性を持つキトサンの特性を兼ね備えたキトサン含有の絹糸を製造できる。

20

【0036】

本発明の複合体は、衣料用汎用繊維である絹糸をキトサンを溶かした酢酸水溶液に含浸させることでキトサンを絹糸に浸透させた後、架橋剤としてエポキシ化合物を作用させて、絹タンパク質とキトサンとの間および絹糸に充填させたキトサン同士の間で架橋結合を導入してなる複合体である。そのため、絹糸に含まれるキトサンは脱離することはないし、調製された「絹タンパク質とキトサンとの複合体」を水中に長時間浸漬しても架橋結合がはずれることはない。その結果、絹タンパク質単独の特徴とキトサン単独の特徴を併せ持つ複合材料の製造が可能となった。

30

キトサンからなるキトサン繊維は湿潤時に強度、伸度が低い値を示すことが実用上の問題点であるが、絹糸にキトサンを導入し、架橋剤で架橋結合を導入することで調製できる素材は、絹糸の強度を活かしながら、湿潤時でも強度・伸度が低下しないという優れた特徴を持つ。酸性染料で染色すると絹糸単独の場合よりもキトサン含有絹糸の染色性は明らかに向上し、キトサン導入の効果が認められた。

【0037】

本発明の架橋結合の導入された絹フィブロインとキトサンとの複合体を染色するのに用いられる染料は、反応性染料、直接染料および酸性染料などのアニオン性染料の他にカチオン染料や分散染料やバット染料などであればいずれも利用できる。特に公知の酸性染料で良好に染色することができ、一般的にはカチオン性や非イオン性染料の染着度は酸性染料程高くない。この酸性染料としては、C. I. Acid Orange 7、C. I. Acid Red 88、C. I. Acid Red 138、C. I. Acid Red 1、C. I. Acid Blue 9、C. I. Acid Blue 15、C. I. Acid Blue 22、C. I. Acid Orange 7などを例示することができる。絹は親水性の繊維であり、絹のキトサン複合体もまた親水性であり、染着座席となる塩基性基を有するため、 $-SO_3H$ あるいは $-SO_3Na$ を有する染料であって、水に溶解しやすい酸性染料が好ましく用いられる。本発明によれば、家蚕絹糸に含まれる染料吸着に關与するアミノ酸残基に加えて、導入キトサンの活性基の影響も受けるため、さらに絹タンパク質とキトサンとの複合体の吸着座席となる塩基性基、酸性基、水酸基、無極性基の総数が絹糸単独よりも増加するため、本発明の絹タン

40

50

パク質とキトサンとの複合体は各種の染料により効果的に染色できる。

【0038】

本発明の複合体は、化学反応性に富む絹タンパク質およびキトサンの両方の性質を有するため、廃液中の金属イオンや界面活性剤用の吸着剤、または酵素の固定化用担体として利用できる。

キトサンは抗菌性食品保持剤として利用できる。キトサンとその分解物は植物病原性菌に対して増殖抑制活性を示すため、キトサン含有絹タンパク質は、土壌改良剤、天然性農薬剤として利用できる。また、キトサンは自然の微生物に対して易分解性を示す。キトサンは創傷治癒促進効果ならびにマイクロファージ活性能力があるため、キトサン含有の絹糸は、人工皮膚、縫合糸、シャンプーに、また、免疫増強能を持つ徐放性薬物担体として利用できる。

10

【0039】

本発明では、絹糸の塩縮程度を変えることにより絹糸へのキトサン導入量を自由に増加させることができる。キトサンを絹糸に導入した素材は、キトサン単独の場合に比べて、絹糸単独の優れた機械的特性が相乗効果として発現するので、絹糸とキトサンとの複合体を製造することで高強度の繊維を製造することが可能である。また、所望により当該複合体に含まれるキトサンをアセチル化してキチンにすることで絹フィブロイン・キチン複合体として利用することも可能である。この場合、キチンやキトサンは絹糸表面を単にカバーするだけではなく、絹フィブロインのマトリックス中に拡散して存在し、また、架橋反応により絹フィブロインと化学的に結合しているため、外部からの物理的、化学的作用が加わっても離脱することは無い。

20

【0040】

本発明において、超極細絹糸にキトサンを多量に導入すれば、鋼鉄のように硬い絹糸の特性を活かし、抗菌性、細胞附着増殖性、創傷治癒促進効果ならびにマイクロファージ活性能力や免疫増強能を持つキトサンの特長を合わせ持つ新規素材が調製できる。

本発明によれば、絹糸にキトサンが包括されているので、所望により包括キトサンを従来公知の方法でアセチル化すれば絹糸に包括されたキトサンはキチンとなり、微細なキチン繊維の特長を持った新規素材として利用できる。かくして、従来使用されたきた絹糸の用途に加え、キチン、キトサンの用途を兼ね備え持つような新素材が調製できる。

【0041】

30

【実施例】

次に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。具体的な実施例を説明する前に、まず、以下の実施例における試料、測定条件、橋かけキトサンの合成方法、酸性染料の吸着条件等について説明する。

【0042】

(1) 試料

キトサンとして、甲陽ケミカル株式会社製キトサンFM80(脱アセチル化度85%)を用いた。架橋剤として、Aldrich Chemical Company, Inc. のEthylene Glycol Diglycidyl Ether(エチレングリコールジグリシジルエーテル、以下、EGDGEと略記する。)を用いた。

40

塩縮処理に用いた中性塩の硝酸カルシウム四水和物は、和光純薬工業株式会社製の試薬特級の市販品を用いた。

ニンヒドリン反応用の試薬として、和光純薬工業株式会社製の塩酸-D-グルコサミン(和光一級)、ニンヒドリン(アミノ酸自動分析用)、塩化スズ(II)二水和物(アミノ酸自動分析用)、メチルセロソルブ(試薬特級)、酢酸(精密分析用)、酢酸ナトリウム三水和物(アミノ酸自動分析用)を用いた。

染料として、C. I. Acid Orange 7(Orange II)(以下、この染料をORと略記する場合もある。)を合成後、精製して使用した。

【0043】

(2) 塩縮絹糸および塩縮-キトサン加工絹糸のアミノ基定量

50

絹フィブロイン（絹糸）と結合したキトサンの量を次のようにして評価した。絹フィブロインと架橋したキトサンのアミノ基1当量とグルコサミン1当量とが対応することに着目し、ニンヒドリンと反応する化合物で、構造が既知の塩酸-D-グルコサミンの化学反応性を評価した。

【0044】

先ず、pH 5.5の緩衝液[4 mol/l - (CH₃COOH + CH₃COONa)]を調製した。次に、塩酸-D-グルコサミン0.04313 g (2.000 × 10⁻⁴ mol)を4 mol/l酢酸緩衝溶液に溶解し、100 mlに定容し、塩酸-D-グルコサミン溶液を作製した。また、ニンヒドリン5 gをメチルセロソルブ(エチレングリコールモノメチルエーテル)187.5 mlに溶解し、塩化第一スズ0.10 gを加え、4 mol/l酢酸緩衝溶液にて250 mlに定容し、ニンヒドリン溶液を作製した。このようにして作製した塩酸-D-グルコサミン溶液とニンヒドリン溶液との少量を一定量ずつ試験管の中で混合し、沸騰水浴中にて1.5 hrs攪拌しながら加熱した。加熱後、冷水にて冷却し、蒸留水にて100 mlに定容し、紫外・可視分光光度計((株)日立製作所製1100型)を用いて、λ = 565 nmにおいて比色した。得られたそれぞれの吸光度から、空試験の結果得られた吸光度を差し引いた値を縦軸に、塩酸-D-グルコサミン濃度を横軸として、アミノ基定量のための検量線を作成した。

10

【0045】

(3) ニンヒドリン反応

塩縮処理及びキトサン処理した絹糸または塩縮処理しただけのキトサン未処理絹糸0.01 gを試験管に入れ、ニンヒドリン溶液2 ml、4 mol/l酢酸緩衝溶液2 mlを加え、湯浴中で1.5 hrs攪拌しながら加熱した。加熱後、水により冷却し、ガラスフィルターでろ過し、蒸留水にて100 mlに定容した。その溶液をλ = 565 nmにおいて比色し、上記検量線を基にこれらの絹糸のアミノ基の定量を行った。

20

(4) 絹糸へのキトサン固定化

塩縮処理-キトサン処理絹糸0.7 gを入れた250 mlの水にEGDGE 0.44 gを滴下後、70℃で、3 hrs攪拌し、反応させた。反応後、ろ過し、ジエチルエーテル、アセトンにて数回洗浄後、風乾、真空乾燥した。

【0046】

(5) 橋かけキトサンの合成(EGDGE使用)

キトサン2.5 gを含む250 mlの水溶液に架橋剤としてEGDGE(1)0.44 g、(2)2.20 g、(3)4.4 gをそれぞれ滴下後、70℃で3 hrs攪拌し、反応させて3種の橋かけキトサン(No. 1~3)を得た。反応後、3号ガラスフィルターでろ過し、ジエチルエーテル、アセトンにて数回洗浄後、風乾、真空乾燥した。また、元素分析装置(パーキンエルマー社製)PE-2400 CHNを用いて測定した橋かけキトサンNo. 1~3の元素分析結果を表1に、その分析値から求めた橋かけキトサンの反応率(アミノ基の反応率)、アミノ基のモル数および架橋剤の仕込比(エポキシ基/アミノ基)を表2に示した。

30

【0047】

(表1)

橋かけキトサン	C(%)	H(%)	N(%)	C/N
No.1	41.8	7.49	7.42	5.63
No.2	41.5	7.62	6.66	6.23
No.3	43.4	7.83	6.36	6.82

40

【0048】

(表2)

50

橋かけキトサン	エポキシ基 ／アミノ基	アミノ基のモル 数(10^{-5}mol g^{-1})	アミノ基の反応率 (%)
No.1	0.1	463	7.6
No.2	0.5	382	28.1
No.3	1.0	203	49.0

【0049】

10

(6) 橋かけ構造の導入の確認

フーリエ変換赤外分光光度計(株)日本分光、FT-IR 430)を用いて、上記橋かけキトサンNo.1~3と原料キトサンFM80のIR差スペクトルを測定し、反応を確認した。また、5vol%ギ酸および5vol%酢酸に橋かけキトサンNo.1~3を加え、その溶解性の変化から橋かけの存在を確認した。

【0050】

(7) 塩縮絹タンパク質とキトサンとの複合体に対する酸性染料の吸着実験

未処理絹糸、塩縮処理絹糸および塩縮処理した絹糸(絹タンパク質)とキトサンとの複合体をそれぞれ、0.01g精秤し、pH4の $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の酢酸緩衝溶液に酸性染料(OR)を溶解した溶液200ml中に入れ、40℃で、72hrs攪拌した。吸着後の染料溶液を紫外・可視分光光度計(株)日立製作所製1100型)を用い、 $\lambda = 485\text{nm}$ において比色して遊離染料濃度を求めた。また、染色絹糸から染料をホルムアミドで3回、60℃、30minにて完全に抽出し、50mlに定容した溶液を同様に比色して、絹糸による吸着染料量を算出した。

20

【0051】

(8) 塩縮率

野蚕絹糸を加熱した濃厚な中性塩水溶液中に浸漬すると、野蚕絹糸は繊維長方向に任意に収縮する。次式を用いて塩縮率(%)を求めた。

$$\text{塩縮率}(\%) = [(L_i - L_f) / L_i] \times 100$$

上式において、 L_i は収縮前の試料長を、また、 L_f は収縮後の試料長を示す。

30

(9) 機械的特性

機械的特性として、試料の降伏点の伸度(%)、切断時の試料の強度と伸度(%)を測定した。測定条件は、試料長50mm、引張り速度10mm/min、チャートスケール250gであり、島津製インストロン(オートグラフAGS-5D)を使用して測定した。

【0052】

(10) アルカリ溶解度(Aso1)

65℃の0.1M水酸化ナトリウム水溶液に試料を1時間浸漬処理し、処理前後の重量変化からアルカリ溶解度を評価した。

$$Aso1 = (M_b - M_a) / M_b \times 100$$

M_b : アルカリ処理前のサンプル重量(105℃で1時間30分乾燥)

40

M_a : アルカリ処理後のサンプル重量(105℃で1時間30分乾燥)

【0053】

(11) 金属イオンの吸着および定量方法

被測定試料を硝酸カリウムを含む0.5mMの硝酸銀水溶液あるいは硝酸銅水溶液(アンモニア水を加えてpHを11.4に調整)に室温で30時間浸漬することで金属イオンを吸着させた。

被測定試料に吸着した金属イオンを、パーキンエルマー社製のプラズマ原子吸光スペクトロメーター(ICP-AES)を用いて分析した。5~10mgの試料をマイクロウェーブ加水分解炉(MDS-81DCCEM)を用いて2mLの65%硝酸で完全に加水分解し、実験時にさらに10mLの水を加え、ICP-AES分析を行った。金属イオンの吸着

50

量は、試料重量あたりの金属イオン量を mmol で表示した。

【0054】

上記実験で明らかとなった実施例を下記に示す。

(実施例1) 絹糸の塩縮処理

60 の 50 wt % 硝酸カルシウム四水和物水溶液に家蚕絹糸 (浴比: 硝酸カルシウム水溶液の体積 / 絹糸の重量 = 100 とした) を 5 min 浸漬することで絹糸を長さ方向に収縮させ、更に塩縮後、蒸留水にて3回洗浄し、風乾・真空乾燥して塩縮絹糸を得た。この塩縮率は、14%であった。

なお、塩縮絹糸をキトサンの酢酸水溶液に浸漬する際は、上記のようにして得られた塩縮絹糸を蒸留水で洗浄後、乾燥せずに蒸留水に浸漬したものを塩縮試料として用いた。

10

【0055】

(実施例2) キトサン水溶液中での浸漬処理

実施例1にしたがって家蚕絹糸を塩縮処理後、蒸留水に浸漬し、膨潤しておいた塩縮絹糸をセパラブルフラスコに入れ、これに、5 vol % 酢酸水溶液 500 ml にキトサン 10 g を溶解した溶液を加え、30、24 hrs 浸漬処理することでキトサン含有絹糸を製造した。

【0056】

(実施例3) キトサン含有絹糸への架橋結合の導入

実施例2で製造したキトサン含有絹糸への架橋結合導入は次のように行った。0.7 g のキトサン含有絹糸を水 250 ml に入れ、EGDGE 0.44 g を加え、70 で 3 h 20
rs 静かに攪拌することで架橋反応を進めた。反応終了後、ろ過し、ジエチルエーテル、アセトンで数回洗浄後、風乾、真空乾燥した。このようにして架橋結合を導入したキトサン含有絹糸は、酢酸に浸漬して長時間静置しても、重量減少が起こらず、キトサンが絹糸から離脱しなかった。

【0057】

(実施例4) 絹糸へのキトサン導入量の定量

実施例1で得られた塩縮絹糸 (塩縮率 14%) をキトサンの酢酸水溶液に浸漬する処理で、量的にどの程度のキトサンが絹糸に導入されるかをニンヒドリン試験を行って評価した。すなわち、塩縮処理のみの絹糸と塩縮・キトサン処理絹糸との両方について、ニンヒドリン試験を行った。このとき、ニンヒドリンとの反応にあずかるのは、塩縮処理絹糸の場合、絹糸を構成している塩基性アミノ酸の塩基性基と末端アミノ基であり、塩縮・キトサン処理絹糸の場合、これらの基に加えて、導入されたキトサンの中の未反応のアミノ基である。また、基質中の塩基性基 1 当量とニンヒドリン 1 当量 (1 モル) とが反応するので、検量線を作成する場合の標準物質としてキトサンの構成単位 (繰返し) である D-グルコサミンの塩酸塩を選んだ。

30

【0058】

測定により得たグルコサミン濃度と吸光度との関係 (検量線) を図1に示した。この検量線の回帰直線式は下式で示される。

$$A = 0.1527C \quad (\text{式1})$$

上式中、A は吸光度 (単位を持たない) を、C はグルコサミン濃度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) を意味する。

40

次に、塩縮処理絹糸および絹タンパク質とキトサンとの複合体について、ニンヒドリン反応で得られた吸光度を式1に代入し、グルコサミン濃度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) として求め、アミノ基量を算出した。得られた各絹糸試料のアミノ基量を表3に示した。

【0059】

(表3)

絹糸試料	アミノ基量($10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$)
塩縮絹糸	5.60
塩縮・キトサン処理絹糸 (24hrs、30°C)	6.04
導入キトサン量	0.44

なお、表3中の導入キトサン量は、塩縮・キトサン処理で絹糸に新たに付加したアミノ基の導入量に対応する。 10

表3から分かるように、塩縮絹糸へのキトサン導入量は $0.44 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ であった。キトサン導入量を更に増やすには、キトサンを溶解量の限界まで溶かした溶液を用いればよい。

なお、上記で用いた塩縮絹糸(塩縮率14%)の代わりに塩縮率の度合いを上げた塩縮絹糸を用いて、上記と同様にキトサンの酢酸水溶液で処理し、ニンヒドリン試験を行って導入キトサン量を評価した。塩縮率が上がるにつれて、導入キトサン量が増加した。しかし、塩縮率が上がるにつれて塩縮絹糸の機械的性質は劣化するので、所望の結果を達成するには、塩縮率を30%以下にコントロールすることが必要である。

【0060】 20

(実施例5)

未処理絹糸(A)、塩縮処理(塩縮率15%)・キトサン処理絹糸(B)、塩縮処理(塩縮率15%)・キトサン処理絹糸にエポキシ試薬で架橋結合を導入した絹糸(C)を切断するまで引きのばし、切断時の強度と伸度とを測定することで機械的特性を調べた。得られた結果を表4に示す。

【0061】

(表4)

試料	強度(gf)	伸度(%)	エネルギー(gf-mm)
A	430±18	8.4±1.3	2512±20.1
B	427±16	8.0±1.3	2503±22.4
C	420±18	7.2±1.7	2499±19.8

30

注：強度 430 ± 18 の意味は、強度が 430 gf 、標準偏差が 18 であることを意味する。

表4から明らかなように、塩縮率が15%程度であると、塩縮処理後の絹糸(B)の強度、伸度は、未処理絹糸(A)の場合と比べて大きな変化はない。しかし、塩縮率が30%を超えると、塩縮処理絹糸の強度、伸度も急激に低下してしまう。また、架橋結合を導入した絹糸(C)の機械的特性も本来の絹糸の特性を保持しており、加工時の機械特性の劣化がない。 40

【0062】

(実施例6) 酸性染料による染色

絹タンパク質とキトサンとの複合体(架橋結合を導入してキトサンを固定化したもの。以下、固定化絹糸と称す。)の染色挙動を次のようにして調べた。

代表的な酸性染料である C.I. Acid Orange 7 (Orange II: 以下ORと略記)で絹タンパク質とキトサンとの複合体を染色した。すなわち、酸性染料を $\text{pH} 4$ の $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の酢酸緩衝溶液に溶解させた染色溶液 200 mL に被検試料を入れ、 40°C で 72 hrs 攪拌し、試料に染料を吸着させた。染料を吸着した 50

後の染色浴を紫外・可視分光光度計（（株）日立製作所製 1100 型）を用い、 $\lambda = 485 \text{ nm}$ において比色して遊離染料濃度（ $\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ）を求めた。また、吸着量は次のようにして求めた。染色絹糸から、染料をホルムアミドで 60、30 min の抽出処理を 3 回行って完全に抽出し、50 ml に定容した溶液を同様に比色して、絹糸による吸着染料量（ $\times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ）を算出した。なお、未処理絹糸、塩縮処理のみの絹糸（以下、塩縮絹糸と称す。）の染料吸着測定も併せて行った。得られた吸着等温線（ $\text{pH} = 4, 4.0$ ）を図 2 に示す。

【0063】

図 2 から分かるように、低濃度においては、OR の吸着量にほとんど差がみられなかったが、比較的高い染料濃度においては、絹タンパク質とキトサンとの複合体（図 2 中の固定化処理）に対する吸着量は塩縮絹糸（図 2 中の塩縮処理）および未処理絹糸（図 2 中の未処理）に対する吸着量を大きく上回っており、キトサン固定化の効果は明白である。

10

【0064】

キトサン固定化絹糸への OR の吸着機構想定図を図 3 に示す。図 3 に示したように、例えば、絹分子のアミノ基に OR が直接イオン結合したり、絹分子に EGDGE を介して結合したキトサン（Chitosan）に OR が結合したり、また、絹糸に入り込んだキトサン同士が EGDGE を介して共有結合した場合の各キトサンに OR が結合するものと考え、本発明の絹タンパク質とキトサンとの複合体への染料の吸着量が増加する現象は矛盾無く説明できる。

また、図 2 のデータを基に Scatchard plot により算出した各絹糸の染料の結合座席数を表 5 に記した。この結果より、絹タンパク質とキトサンとの複合体（固定化絹糸）は未処理絹糸の 1.4 倍の結合座席を有していることになる。

20

【0065】

（表 5）

絹 処 理 法	結合座席数 ($10^{-5} \text{ mol g}^{-1}$)
未処理絹糸	10.1
塩縮絹糸	9.7
固定化絹糸	14.0

30

【0066】

（実施例 7）生成ポリマーの橋かけの確認

表 1 に示した橋かけキトサン No. 2 と甲陽ケミカル株式会社製キトサン FM80（脱アセチル化度 85%）との FT-IR スペクトルを測定し、それらの差スペクトルを図 4 に示す。この差スペクトル中の 2959 cm^{-1} と 1472 cm^{-1} に新しいピークが見られる。これは、EGDGE の導入に伴った C-C 結合の増加により生じた。また、 1600 cm^{-1} 付近のアミノ基（ $-\text{NH}_2$ ）の NH の変角振動のピークが減少している。架橋剤の仕込比の異なる橋かけキトサン No. 1, No. 3 に関しても、同様のピークが検出された。以上のことより、キトサンと EGDGE の反応を確認できた。

40

【0067】

また、橋かけキトサン No. 1 ~ 3 について、5% 酢酸、5% ギ酸による溶解試験を行ったところ、いずれも不溶であったことから、橋かけの存在が認められた。

上記のことから、キトサンが橋かけされていることが確認された。キトサンとキトサンとの架橋結合が導入されたことから、同様に絹とキトサンとの分子間にも架橋結合が導入されていると判断できる。キトサンおよび絹に対する反応染料の染着挙動が類似していることから、絹中の塩基性基の EGDGE に対する反応性とキトサンのアミノ基のそれも似ていると考えられる。

【0068】

50

また、キトサン固定化絹糸に関し、キトサンが絹糸内で固定化していることは以下のことから間接的に証明できる。すなわち、実施例 6 に示した染色は、 $\text{pH} = 4$ の 0.1 mol dm^{-3} の酢酸緩衝溶液中で、40、72 hrs もの長時間行われていることから、もし、キトサンが固定化されていなければ、このような条件の下では絹中からキトサンが溶出してしまうと考えられるからである。

【0069】

(実施例 8) アルカリ溶解度

未処理絹糸、および架橋結合を導入した絹タンパク質とキトサンとの複合体のアルカリ溶解度を評価した。

絹糸単独のアルカリ溶解度が 42% であるのに対して、架橋結合を導入した絹タンパク質とキトサンとの複合体のアルカリ溶解度は 30% となった。このことから、未処理絹糸の場合のアルカリ水溶液に溶解しやすいという欠点は、キトサンと複合したものに架橋結合を導入することで解決できることが分かる。

【0070】

(実施例 9) 金属イオンの吸着

上記金属イオンの吸着方法に従って調製した金属塩水溶液として、0.5 mM の硝酸銀 (AgNO_3) 水溶液および硝酸銅 ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) 水溶液を用いた。それぞれの水溶液に、未処理家蚕絹糸、塩縮処理家蚕絹糸、塩縮・キトサン処理家蚕絹糸、および塩縮・キトサン処理後架橋結合を導入して不溶化した家蚕絹糸の試料をそれぞれ、金属イオンの水溶液に 25 で 30 分間浸漬し、銀イオン、銅イオンを吸着させて、各試料に吸着した金属イオン量を測定した。得られた結果を表 6 に示す

【0071】

(表 6)

試料	金属吸着量 (mmol/g)	
	銀イオン	銅イオン
未処理家蚕絹糸	0.25	0.29
塩縮処理家蚕絹糸	0.29	0.32
塩縮・キトサン処理家蚕絹糸	0.37	0.49
不溶化した家蚕絹糸	0.49	0.59

表 6 から分かるように、未処理家蚕絹糸の場合、金属イオン水溶液に浸漬すると Ag^+ 、 Cu^{2+} とともにわずかに吸着するが、この吸着金属イオン量は塩縮処理によりわずかに増加する。塩縮絹糸にキトサンを含浸すると金属イオンの吸着率は更に増加し、キトサン含浸試料をエポキシ化合物で不溶化したものは更に多くの金属イオンを吸着することが確かめられた。

【0072】

【発明の効果】

本発明の絹タンパク質とキトサンとの複合体によれば、キトサン同士の架橋結合に加えて、キトサンと絹タンパク質との間に架橋結合が導入されているので、単独の各素材の特性に加えて、優れた染色性、耐薬品性等の機能を付与することができる。

本発明の複合体では、絹タンパク質として、中性塩水溶液中で塩縮処理により前処理した衣料用汎用繊維である絹糸を用いることができるので、絹糸の優れた機械的特性に加えて、様々な生化学特性を持つキトサンの特性を兼ね備えたキトサン含有の絹糸を提供できる。

【0073】

10

20

30

40

50

本発明の複合体によれば、架橋結合の導入が、好ましくは二官能性、三官能性、多官能性のエポキシ化合物からなる架橋剤を用いて行われるので、キトサンの酢酸水溶液中で他の触媒を用いることなく架橋結合がスムーズに導入される。

また、本発明の複合体の製造方法によれば、衣料用汎用繊維である絹糸を好ましくは前処理として塩縮処理し、この塩縮絹糸にキトサン水溶液、好ましくはキトサンを溶かした酢酸水溶液を含浸させてキトサン含有絹糸を製造し、このキトサン含有絹糸に架橋剤としてエポキシ化合物を作用させて、絹タンパク質とキトサンとの間及び絹糸に充填されたキトサン同士に架橋結合を導入している。かくして、絹糸に含まれるキトサンが脱離することはないし、調製できる絹タンパク質とキトサンとの複合体を水中に長時間浸漬しても架橋結合がはずれることはない。その結果、絹タンパク質単独の特徴とキトサン単独の特徴を併せ持つ複合材料の提供が可能となった。

10

【図面の簡単な説明】

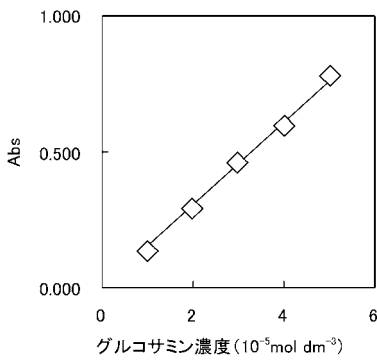
【図 1】 グルコサミン濃度と吸光度との関係（検量線）を示すグラフ。

【図 2】 吸着等温線を示すグラフ。

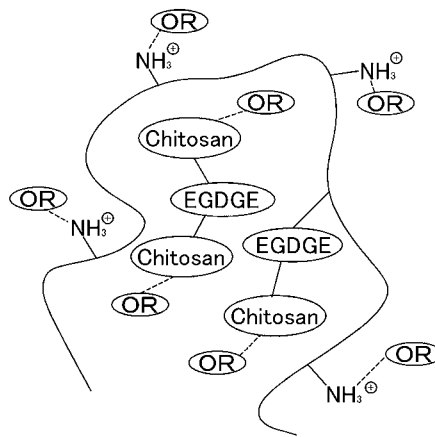
【図 3】 キトサン固定化絹糸へのORの吸着機構想定図。

【図 4】 橋かけキトサン No. 2 とキトサン FM 80 の FT - IR スペクトルの差スペクトルを示すグラフ。

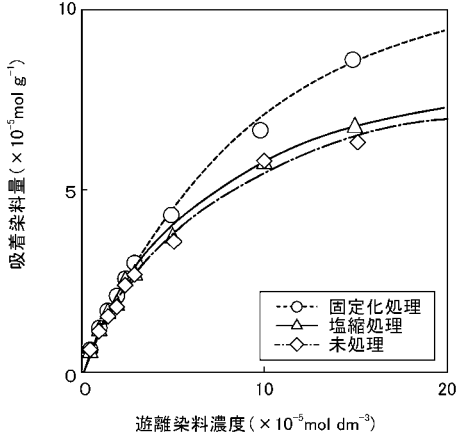
【図 1】



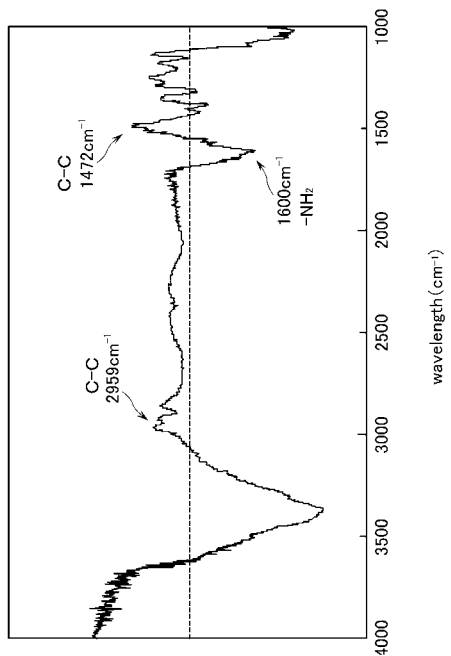
【図 3】



【図 2】



【 図 4 】



フロントページの続き

(72)発明者 清水 慶昭

滋賀県彦根市大藪235-10

Fターム(参考) 4C081 AC01 BA01 BA16 BB07 BB08 BC02 CD091 DA04
4C090 AA02 AA09 BA47 BB33 BB36 BB53 BB69 BC17 BC27 BD35
BD37 DA10 DA22
4J031 AA01 AA04 AB06 AC07 AD01 AF05 AF14
4L033 AA03 AB03 AC02 AC15 BA08 CA02 DA02