

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **034593**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2020.02.25

(21) Номер заявки
201991462

(22) Дата подачи заявки
2017.03.14

(51) Int. Cl. **D06M 15/03** (2006.01)
A41B 17/00 (2006.01)
A41D 31/00 (2006.01)
A47G 9/02 (2006.01)
A47G 9/10 (2006.01)
D06M 13/322 (2006.01)
D06M 15/15 (2006.01)

(54) СВЯЗАННЫЕ С БИОЛОГИЧЕСКИ ПОЛУЧАЕМОМ КОМПОНЕНТОМ ВОЛОКНА И СПОСОБ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ

(31) **2016-243228**

(32) **2016.12.15**

(33) **JP**

(43) **2019.09.30**

(86) **PCT/JP2017/010113**

(87) **WO 2018/109956 2018.06.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ЭйДжиТи ЭНД Ти КО., ЛТД.;
КОХКАН ФАРМАСЬЮТИКАЛ
ИНСТИТЮТ КО., ЛТД. (JP)

(72) Изобретатель:
Таки Такао (JP)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(56) **WO-A1-2012067201**
JP-A-2007516358
JP-A-2004076224

(57) Задачей изобретения является предложить простой способ, в котором функциональные вещества, в частности биологически получаемый компонент, могут химически связываться с нижним бельем, одеждой или составляющими их волокнами и т.п., напрямую контактирующими с кожей, добавляя к ним свой эффект. Кроме того, также задачей настоящего изобретения является предложить функциональное волокно (связанное с биологически получаемым компонентом волокно), получаемое этим способом. Функциональное волокно по настоящему изобретению также должно иметь превосходную стойкость к стирке и должно быть в состоянии сохранять добавленную функциональность даже после нескольких десятков стирок. Изобретение предлагает способ получения связанных с биологически получаемым компонентом волокон, содержащий стадию контактирования волокон с раствором дегидратированного конденсирующего средства и последующую стадию контактирования с биологически получаемым компонентом, имеющим карбоксильную группу или аминогруппу, или содержащий стадию реагирования биологически получаемого компонента, имеющего карбоксильную группу или аминогруппу, с раствором дегидратированного конденсирующего средства и стадию контактирования волокон с вышеупомянутым реакционным раствором.

034593
B1

034593
B1

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к связанным с биологически получаемым компонентом волокнам и к способам их получения.

Уровень техники

Были предприняты усилия для обеспечения функциональной обработки волокон с целью добавления к волокнам определенных функций. Например, известны функциональные волокна с такими функциями, как антибактериальный, дезодорирующий и увлажняющий эффекты. Эти функциональные волокна часто получают с помощью способа, в котором функциональные вещества, такие как бактерицидные добавки, дезодоранты, увлажнители и т.п., наносятся на волокна и сушатся. Однако, поскольку эти функциональные материалы лишь присоединяются к поверхности волокна и легко отсоединяются после стирки, такая обработка имеет недостаточную устойчивость.

Следовательно, в качестве способа более эффективного присоединения вышеупомянутого функционального вещества известны (1) способ более прочного присоединения функционального вещества с помощью клейкого вещества или сшивающего агента (патентный документ 1; JP Hei.7-1664 69A; патентный документ 2; JP Hei.2-300301A), (2) способ присоединения функционального вещества к волокнам способом погружения волокна в раствор для обработки, содержащий конкретный гидролизированный белок, сшивающий агент и функциональное вещество, и применение термической обработки после сушки для отверждения связующего вещества (патентный документ 3; JP 2000-212874A), (3) способ прямого ковалентного присоединения функционального вещества к целлюлозному волокну (патентный документ 4; WO 2012/067201A) и (4) способ введения фотореактивной группы в качестве заместительной группы в протеогликан в качестве функционального вещества и реагирования этого функционального вещества с волокном при облучении светом (патентный документ 5; JP 2013-189401A).

Однако в способе (1) адгезия функционального вещества к волокнам является недостаточной, и стойкость к стирке также является недостаточной. Кроме того, в продукте из волокна, получаемого с помощью способа (2), поскольку функциональное вещество присоединяется к волокнам путем использования связующего вещества, текстура является твердой, и ощущения при использовании становятся неудовлетворительными. Кроме того, недостатком является и то, что стойкость к стирке является недостаточной. Кроме того, способ (3) имеет тот недостаток, что тип волокон, способных связываться с функциональным веществом, ограничен целлюлозными волокнами и т.п., и невозможно обеспечить связывание с химическими волокнами или материалами животного происхождения. Способ (4) характеризуется сложной реакционной системой и не может быть легко осуществлен.

Документы предшествующего уровня техники

Патентная литература.

Патентный документ 1: JP Hei.7-166469 A.

Патентный документ 2: JP Hei.2-300301 A.

Патентный документ 3: JP 2000-212874 A.

Патентный документ 4: WO 2012/067201 A.

Патентный документ 5: JP 2013-189401 A.

Сущность изобретения

Техническая проблема.

При таких обстоятельствах настоящее изобретение предназначено для решения вышеупомянутых обычных проблем, и его задачей является предложить простой способ, способный химически связывать функциональное вещество, в частности биологически получаемый компонент, с нижним бельем, одеждой или составляющими их волокнами, которые находятся в прямом контакте с кожей, и добавлять к ним эффект этого функционального вещества. Дополнительной задачей настоящего изобретения является предложить функциональное волокно, полученное этим способом. Функциональное волокно по настоящему изобретению также должно иметь превосходную стойкость к стирке и должно быть в состоянии сохранять добавленную функциональность даже после нескольких десятков стирок.

Решение проблемы.

Для того чтобы решить вышеупомянутые проблемы, авторы настоящего изобретения провели обширные исследования и завершили настоящее изобретение. Суть настоящего изобретения, для того чтобы решить вышеописанные проблемы, является следующей.

1. Способ получения связанных с биологически получаемым компонентом волокон, содержащий стадию контактирования волокон с раствором дегидратированного конденсирующего средства и последующую стадию контактирования с биологически получаемым компонентом, имеющим карбоксильную группу или аминоксильную группу, или содержащий стадию реагирования биологически получаемого компонента, имеющего карбоксильную группу или аминоксильную группу, с раствором дегидратированного конденсирующего средства и стадию контактирования волокон с полученным реакционным раствором.

2. Способ в соответствии с п.1, в котором волокно представляет собой волокна, окрашенные красителем.

3. Способ в соответствии с п.1 или 2, в котором волокно представляет собой химические волокна, растительные волокна или животные волокна.

4. Способ в соответствии с любым из пп.1-3, в котором биологически получаемый компонент является протеогликаном.

5. Способ в соответствии с п.4, в котором протеогликан является агреканом.

6. Связанные с биологически получаемым компонентом волокна, полученные способом в соответствии с любым из пп.1-5.

7. Связанные с биологически получаемым компонентом волокна, в которых биологически получаемый компонент химически связан с волокном через компонент красителя.

8. Функциональные предметы одежды, выполненные из связанных с биологически получаемым компонентом волокон в соответствии с п.6 или 7.

9. Функциональное постельное белье, выполненное из связанных с биологически получаемым компонентом волокон в соответствии с п.6 или 7.

Полезные эффекты изобретения.

В соответствии со способом получения связанного с биологически получаемым компонентом волокна по настоящему изобретению биологически получаемый компонент может быть легко и безопасно химически связан с различными волокнами. В дополнение к этому, поскольку связанному с биологически получаемым компонентом волокну, получаемому с помощью способа по настоящему изобретению, придается функция добавленного к волокну биологически получаемого компонента, может быть легко получено волокно с различными добавленными к нему функциями. В качестве биологически получаемого компонента к волокнам могут быть присоединены, например, протеогликаны, которые оказывают эффект улучшения увлажнения кожи, и получаемые волокна могут иметь гладкую текстуру и превосходную гибкость, а также могут увлажнять кожу владельца, улучшать ощущение гладкости и т.п. Кроме того, даже если использование и стирка повторяются, вышеупомянутый эффект сохраняется в течение длительного периода времени, и обеспечиваются превосходная стойкость к стирке и долговечность. В дополнение к этому из-за природы нижнего белья и чулок, изготовленных из нейлона, акрила, уретана и т.п., статическое электричество может легко сохраняться во время сушки, и эффект высвобождения статического электричества может быть получен путем связывания протеогликанов, что позволяет избежать неприятных ощущений от статического электричества зимой.

Краткое описание чертежа

Чертеж показывает влияние обработанного агреканом нижнего белья на атопический дерматит.

Описание вариантов осуществления

Далее следует подробное описание настоящего изобретения.

Способ получения связанных с биологически получаемым компонентом волокон.

Способ по настоящему изобретению получения связанных с биологически получаемым компонентом волокон является способом, который включает в себя стадию контактирования волокон с раствором дегидратированного конденсирующего средства и последующую стадию контактирования с биологически получаемым компонентом, имеющим карбоксильную группу или аминокгруппу (в дальнейшем также упоминаемый как "Способ 1"), или является способом, который включает в себя стадию реакции биологически получаемого компонента, имеющего карбоксильную группу или аминокгруппу, с раствором дегидратированного конденсирующего средства и стадию контактирования волокон с полученным вышеупомянутым реакционным раствором (в дальнейшем также упоминаемый как "Способ 2").

Волокна.

Волокна в способе настоящего изобретения особенно не ограничиваются, если они могут связываться с биологически получаемыми компонентами с помощью способа по настоящему изобретению и могут быть натуральными волокнами или химическими волокнами.

Примеры натуральных волокон включают в себя растительные волокна, животные волокна и т.п. Примеры растительного/ботанического волокна включают в себя хлопок, капок, коноплю, кокосовое волокно, траву, пшеничную солому и т.п. Примеры животного волокна включают в себя шелк, шерсть, козью шерсть, кашемир, мохер, шерсть ламы, конский волос, шерсть коровы, волокно из пера и паучий шелк.

Примеры вышеупомянутых химических волокон включают в себя минеральные волокна, регенерированные волокна, полусинтетические волокна, искусственные волокна и т.п. Примеры минеральных волокон включают в себя аморфные волокна, такие как стекловолокно и минеральная вата; поликристаллические волокна, такие как углеродные волокна и волокна глинозема; а также монокристаллические волокна, такие как волокна волластонита и волокна титаната калия. Регенерированные волокна включают в себя, например, искусственный шелк, полинозное волокно, купру, хитин и/или хитозан. Примеры полусинтетического волокна включают в себя ацетат, триацетат и промикс. Примеры искусственного волокна включают в себя нейлон, полиэстер, акрил, поливинилхлорид, винилон, полипропилен, полиуретан, винилиден, полиэтилен и поликураль.

Волокно в способе настоящего изобретения предпочтительно представляет собой волокно, окрашенное красителем и т.п., с точки зрения легкости связывания биологически получаемых компонентов. Окрашенное волокно представляет собой волокно, окрашенное традиционно известным способом, который обычно используется в соответствии с типом волокна. Красители, используемые для крашения, осо-

бенно не ограничиваются, и предпочтительными являются, например, основные красители, кислотные красители, прямые красители, реакционноспособные красители, дисперсные красители, маслорастворимые красители, флуоресцентные осветлители и т.п. Используя способ настоящего изобретения для волокна, с которым химически связан краситель, возможно эффективно добавить желаемую функцию к волокну (например, химическому волокну), к которому обычно трудно присоединить функциональное вещество, потому что волокно и биологически получаемый компонент могут быть связаны опосредованно через краситель. Кроме того, на стадии крашения волокно обрабатывают основанием, кислотой, и т.п. вместе с красителем так, чтобы биологически получаемые компоненты легко связываются.

Форма волокон в процессе настоящего изобретения особенно не ограничивается, если она позволяет связывать биологически получаемые компоненты, и включает в себя, например, формы первичной обработки, такие как суровая пряжа, нити, бечевки, текстиль, вязанные изделия, шнурки, войлок, нетканые ткани, покрывала, кожа, меховые шкуры и т.п.; а также формы дополнительно обработанных изделий. Примеры продуктов вторичной обработки включают в себя носовые платки, полотенца, салфетки, марлю, маски, перчатки, прихватки, шарфы, шали, кашне, пальто, костюмы, униформу, свитеры, юбки, брюки, жакеты, спортивную одежду, спортивное нижнее белье, классические рубашки, пижамы, шорты, дамское белье, кофточки, трусы, нижнее белье, бюстгалтеры, чулки, леггинсы, носки, тапочки, ткани для наматрасников, простыни, наматрасники, наволочки, одеяла, перчатки, галстуки и т.п.

Биологически получаемые компоненты.

В способе настоящего изобретения биологически получаемый компонент является компонентом, получаемым из животного или растения, способным проявлять предпочтительную функцию при связи с волокном. Для эффективного связывания с волокном с помощью способа настоящего изобретения предпочтительно, чтобы этот биологически получаемый компонент имел карбоксильную группу или аминокгруппу. Такие биологически получаемые компоненты включают в себя, например, протеогликаны, гиалуроновую кислоту, пептидогликан, коллаген, альгиновую кислоту, пектин, фукодин, гепарин, олигосахаридные пептиды и т.п. Среди них предпочтительными являются протеогликаны, коллаген, гиалуроновая кислота и альгиновая кислота, более предпочтительными протеогликаны, коллаген и гиалуроновая кислота и наиболее предпочтительными являются протеогликаны. Среди протеогликанов особенно предпочтительным является агрекан. В качестве этих биологически получаемых компонентов могут быть использованы коммерчески доступные продукты, если это необходимо.

Предпочтительный протеогликан в качестве биологически получаемого компонента в способе настоящего изобретения представляет собой общее обозначение для молекулы, в которой одна или более цепей гликозаминогликана соединены ковалентной связью с ядерным белком. Гликозаминогликаны, которые связываются с протеогликанами, используемыми в настоящем изобретении, являются, например, хондроитинсульфатом, дерматансульфатом, гепарансульфатом и кеталансульфатом.

Протеогликаны классифицируются на протеогликаны хондроитинсульфата, протеогликаны дерматансульфата, протеогликаны гепарансульфата, протеогликаны кеталансульфата и т.п. в зависимости от типа гликозаминогликана, связанного с ядерным белком. Протеогликан, используемый в настоящем изобретении, может быть любым из них. В дополнение к этому протеогликаны классифицируются на агрекан, верикан, нейрокан, бревикан, декорин, бигликан, церглицин, фибромодулин, перлекан, синдекан, глипикан, люмикан, кератокан и т.п. на основе их источника и функции. Любой из них может использоваться в способе настоящего изобретения, но предпочтительными являются протеогликаны хондроитинсульфата и более предпочтительными являются агреканы.

Источник протеогликанов, используемых в настоящем изобретении, особенно не ограничивается, и может быть любым животным источником, таким как млекопитающие, такие как люди, коровы и свиньи; птицы, такие как куры; рыбы, такие как акулы и лосось; ракообразные, такие как крабы и креветки; а также кишечнополостные, такие как медуза. Среди них протеогликаны, полученные из млекопитающих, таких как свиньи, и рыб, таких как лосось, являются предпочтительными с точки зрения доступности, увлажняющих свойств и ощущения гладкости при связывании с волокнами, протеогликаны, полученные из рыбы, являются более предпочтительными, протеогликаны, полученные из лосося, являются особенно предпочтительными, и протеогликаны, полученные из носового хряща лосося, являются самыми предпочтительными.

Молекулярная масса протеогликана, используемого в настоящем изобретении, особенно не ограничивается и устанавливается подходящим образом. Предпочтительные протеогликаны имеют молекулярные массы от десятков тысяч до пяти миллионов, предпочтительно от сотен тысяч до четырех миллионов и более предпочтительно от ста до трех миллионов.

Особенно предпочтительными агреканами среди протеогликанов в способе настоящего изобретения являются большие протеогликаны кератансульфата/хондроитинсульфата, присутствующие в костной ткани и имеющие молекулярную массу приблизительно 2500 кДа. В дополнение к хрящу они имеют относительно локализованное распределение в тканях мозга, аорты, сухожилий и т.д. Ядерный белок агрекана способен связывать гиалуронан с молекулярной массой 210-250 кДа и формирует большое комплексное соединение с гиалуронаном вместе со связующим белком. Многочисленные цепи гликозаминогликана, связанные с этим ядерным белком, формируют сильно гидратированное гелевое тело, которое

заполняет пространство для создания механической прочности хрящевой ткани.

Чистота агреканов в настоящем изобретении, определяемая с использованием анализа HPLC, предпочтительно составляет 95,0% или больше, более предпочтительно 97,0% или больше и еще более предпочтительно 99,0% или больше. Чистота агреканов в настоящем изобретении может быть вычислена из площадей пиков HPLC. В связи с этим при использовании в качестве агрекана по настоящему изобретению высокоочищенного агрекана, содержание примесей в котором было уменьшено до предела экстракцией из ломтиков хряща вместо измельченного хряща, который традиционно используется в качестве материалов, и с помощью устройств концентрирования лимонной кислоты, используемой для экстракции, волокна, полученные способом по настоящему изобретению, могут поддерживать кожу в хорошем состоянии, обеспечивать превосходное увлажнение и улучшать упругость и ощущение кожи при ношении и даже после ношения.

Средство дегидратационной конденсации.

Средство дегидратационной конденсации в настоящем изобретении представляет собой реакционный агент для синтеза производного карбоновой кислоты, такого как сложный эфир амида, с помощью реакции присоединения-элиминирования. Такие средства дегидратационной конденсации предпочтительно представляют собой карбодиимиды, имеющие функциональную группу $-N=C=N-$, в частности растворимые в воде карбодиимиды (WSC. HCl: 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимидгидрохлорид), N,N'-дициклогексилкарбодиимид (DCC), дифенилфосфорилазид (DPPA), карбонилдиимдазол (CDI), орто(7-азабензотриазол-1-ил)-N,N,N',N'-тетраметилуронийгексафторфосфат (HATU) и т.п. Из них предпочтительным является растворимый в воде карбодиимид и т.п., который является растворимым в воде и легким в обращении. Опционально могут быть добавлены 1-гидрокси-1Н-бензотриазолмоногидрат (HOBt H_2O), 4-диметиламинопиридин (DMAP), N,N'-диизопропилэтиламин и т.п.

Далее будет подробно описан способ по настоящему изобретению.

Способ 1.

Способ 1 является способом получения связанного с биологически получаемым компонентом волокна, содержащим стадию (i) контактирования волокна с раствором средства дегидратационной конденсации и последующую стадию (ii) контактирования с биологически получаемым компонентом, имеющим карбоксильную группу или аминогруппу.

На стадии (i) волокно предварительно слегка промывается водой, моющим средством и т.п., а затем погружается в раствор карбодиимида. Раствор средства дегидратационной конденсации готовится путем добавления средства дегидратационной конденсации к воде.

Концентрация средств дегидратационной конденсации (например, растворов карбодиимида) составляет 0,01-0,05 М, предпочтительно 0,05-0,2 М и более предпочтительно 0,1 М. В дополнение к этому HOBt (1-гидроксибензотриазолы) могут использоваться в качестве катализаторов в случае реакции со средствами дегидратационной конденсации (например, соединениями карбодиимида). Условия реакции, активируемые средством дегидратационной конденсации (например, соединением карбодиимида), особенно не ограничиваются, если само волокно или красящее вещество, связанное с волокном, активируется средством дегидратационной конденсации (например, соединением карбодиимида). Температура реакции, когда волокно погружается в раствор средства дегидратационной конденсации, такого как карбодиимид, составляет от 0 до 60°C, предпочтительно от комнатной температуры до 50°C и более предпочтительно от комнатной температуры до 40°C. Время реакции не ограничивается, если волокно не повреждается, и составляет, например, от 30 мин до 24 ч, предпочтительно от 30 мин до 2 ч и более предпочтительно от 30 мин до 1 ч.

Волокна погружаются в раствор средства дегидратационной конденсации (например, карбодиимида), затем тщательно отжимаются или промываются водой и т.п. перед переходом к следующей стадии (ii).

На стадии (ii) после вышеописанной стадии (i) осуществляется контактирование с биологически получаемым компонентом, имеющим карбоксильную группу или аминогруппу. Таким образом, волокно после вышеупомянутой стадии (i) погружается в раствор, содержащий биологически получаемый компонент.

Концентрация раствора, содержащего биологически получаемый компонент, может составлять от 0,01 до 50 мас.%, от 0,1 до 10 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 5 мас.% и более предпочтительно от 0,5 до 1,5 мас.%. Температура реакции, когда волокно погружается в раствор, содержащий биологически получаемый компонент, составляет от 0 до 60°C, предпочтительно от комнатной температуры до 50°C и более предпочтительно от комнатной температуры до 40°C. Время реакции составляет от 30 мин до 48 ч, предпочтительно от 2 до 36 ч и более предпочтительно от 4 до 24 ч.

Волокно может быть погружено в раствор, содержащий биологически получаемый компонент, тщательно промыто водой и высушено для того, чтобы произвести связанное с биологически получаемым компонентом волокно.

Количество биологически получаемого компонента, связанного с волокном, может быть увеличено

путем погружения на стадии (ii) волокна в раствор, содержащий биологически получаемый компонент, а затем тщательного отжима волокна и повторения стадий (i) и (ii). В этом случае количество биологически получаемого компонента, связанного с самим волокном, может быть увеличено, или биологически получаемый компонент может иметь структуру, в которой присутствуют два или более слоя биологически получаемого компонента, например биологически получаемый компонент дополнительно связывается с биологически получаемым компонентом, связанным с волокном. Такая структура из двух или более слоев может быть получена путем соединения карбоксильной группы биологически получаемого компонента, уже присутствующего на текстильном продукте, и аминогруппы дополнительно добавляемого биологически получаемого компонента или путем соединения аминогруппы биологически получаемого компонента, уже присутствующего на текстильном продукте, и карбоксильной группы дополнительно добавляемого биологически получаемого компонента. Операция связывания дополнительных биологически получаемых компонентов со слоем биологически получаемого компонента может повторяться до тех пор, пока не будет получено желаемое качество. Как было описано выше, путем повторения процесса связывания биологически получаемого компонента с волокном один или более раз может быть получен продукт из волокна, в котором биологически получаемый компонент связан со множеством слоев, и структура может быть дополнительно улучшена, а функция увлажнения кожи может быть более эффективно проявлена по сравнению с тем случаем, когда биологически получаемый компонент связывается однократно.

Способ 2.

Способ 2 является способом получения связанного с биологически получаемым компонентом волокна, включающим в себя стадию (iii) реакции биологически получаемого компонента, имеющего карбоксильную группу или аминогруппу, с раствором средства дегидратационной конденсации, а также стадию (iv) контактирования волокна с этим реакционным раствором.

На стадии (iii) средство дегидратационной конденсации, такое как соединение карбодиимида, добавляется к раствору, содержащему биологически получаемый компонент, имеющий карбоксильную группу или аминогруппу, и смешивается, чтобы активировать карбоксильную группу, аминогруппу или гидроксильную группу биологически получаемого компонента. Температура во время вышеупомянутого смешивания составляет от 0 до 50°C, предпочтительно от комнатной температуры до 50°C и более предпочтительно от комнатной температуры до 40°C. Смешивание может переходить к стадии (iv) сразу после смешивания или может выполняться приблизительно за 30 с - 30 мин до начала стадии (iv). Стадия (iii) и стадия (iv) могут выполняться одновременно. Таким образом, волокно может быть немедленно погружено в раствор, получаемый путем добавления средства дегидратационной конденсации (например, карбодиимида) к раствору, содержащему биологически получаемый компонент, имеющий карбоксильную группу или аминогруппу.

Концентрация раствора, содержащего биологически получаемый компонент, имеющий карбоксильную группу или аминогруппу, может составлять от 0,01 до 50 мас.%, от 0,1 до 10 мас.%, предпочтительно от 0,5 до 5 мас.% и более предпочтительно от 0,5 до 1,5 мас.%.

Количество средства дегидратационной конденсации (например, соединения карбодиимида) в окончательной концентрации составляет от 0,01 до 0,5 М, предпочтительно от 0,05 до 0,2 М и более предпочтительно 0,1 М. В дополнение к этому могут быть добавлены HOBt (1-гидроксисбензотриазолы) в качестве катализаторов.

На стадии (iv) волокно контактирует с реакционным раствором (смешанным раствором), приготовленным на стадии (iii). Таким образом, волокно, с которым должен быть связан биологически получаемый компонент, погружается в реакционный раствор.

Волокно, промытое водой и т.п., погружается в раствор, содержащий биологически получаемый компонент. В этом случае температура реакции составляет от 0 до 60°C, предпочтительно от комнатной температуры до 50°C и более предпочтительно от комнатной температуры до 40°C. Время реакции составляет от 30 мин до 48 ч, предпочтительно от 2 до 36 ч и более предпочтительно от 4 до 24 ч. После этого волокно может быть тщательно промыто водой и высушено, чтобы произвести связанное с биологически получаемым компонентом волокно.

За счет погружения волокна на вышеупомянутой стадии (iv) в раствор, содержащий биологически получаемый компонент, тщательного отжимания волокна и повторения стадий (iii) и (iv) количество биологически получаемого компонента, связанного с волокном, может быть увеличено. В этом случае количество биологически получаемого компонента, связанного с самим волокном, может быть увеличено, или биологически получаемый компонент может иметь структуру, в которой присутствуют два или более слоя биологически получаемого компонента, например биологически получаемый компонент дополнительно связывается с биологически получаемым компонентом, связанным с волокном. Такая структура из двух или более слоев может быть получена путем соединения карбоксильной группы биологически получаемого компонента, уже присутствующего на волоконном продукте, и аминогруппы дополнительно добавляемого биологически получаемого компонента или путем соединения аминогруппы биологически получаемого компонента, уже присутствующего на текстильном продукте, и карбок-

сильной группы дополнительно добавляемого биологически получаемого компонента. Операция связывания дополнительных биологически получаемых компонентов со слоем биологически получаемого компонента может повторяться до тех пор, пока не будет получено желаемое качество. Как было описано выше, путем повторения процесса связывания биологически получаемого компонента с волокном один или более раз может быть получен продукт из волокна, в котором биологически получаемый компонент связан со множеством слоев, и текстура может быть дополнительно улучшена, а функция увлажнения кожи может быть более эффективно проявлена по сравнению с тем случаем, когда биологически получаемый компонент связывается однократно.

В соответствии с вышеупомянутым способом настоящего изобретения возможно химически связать биологически получаемый компонент с различными волокнами простым образом. Кроме того, в соответствии со способом по настоящему изобретению, поскольку функция биологически получаемого компонента добавляется к волокну, возможно свободно произвести волокно, имеющее различные добавленные к нему функции. В качестве биологически получаемого компонента к волокнам могут быть присоединены, например, протеогликаны, которые оказывают эффект улучшения увлажнения кожи, и получаемые волокна могут иметь гладкую текстуру и превосходную гибкость, а также могут увлажнять кожу владельца, улучшать ощущение гладкости и т.п. Кроме того, даже если использование и стирка повторяются, вышеупомянутый эффект сохраняется в течение длительного периода времени, и обеспечиваются превосходная стойкость к стирке и долговечность. В дополнение к этому способ по настоящему изобретению имеет высокую безопасность, потому что он не требует использования опасных химикатов.

Прогресс реакции связывания биологически получаемого компонента с волокном при использовании вышеописанного способа настоящего изобретения может быть подтвержден, например, с помощью следующего способа. А именно скорость реакции, условия реакции и т.п. могут быть подтверждены путем определения оставшегося количества биологически получаемого компонента, такого как агрекан, используемого для связывания с волокном.

Когда биологически получаемый компонент является агреканом, прогресс реакции и остаточное количество агрекана могут быть определены с помощью определения уоновой кислоты способом карбазол-серная кислота в соответствии с методом Биттера-Мюира.

В частности, сначала берется часть раствора агрекана перед реакцией. Затем после реакции конденсирующего средства с волокном волокно погружается в раствор агрекана, и некоторая часть (приблизительно 1 мл) берется из реакционного раствора с регулярными интервалами. Взятые образцы разбавляются в 10, 50, 100, 500, 1000 раз. К 1 мл каждого из этих разбавлений добавляется 5 мл 0,25 М раствора борнокислого натрия в концентрированной серной кислоте. После тщательного перемешивания добавляется 0,2 мл 0,125%-го раствора карбазол/этанол, хорошо перемешивается, нагревается в ванне кипящей воды 15 мин и измеряется на поглощение света с длиной волны 530 нм. Раствор, приготовленный путем растворения 10, 20, 30, 50 или 100 мкг глюкокуроновой кислоты в 1 мл, используется в качестве титрованного раствора. Когда количество агрекана (остаточное количество) в образце, подсчитанное на основе концентрации глюкокуроновой кислоты, становится постоянным, также можно рассчитать приблизительное значение максимального количества связанного с волокном агрекана на основе его оставшегося количества. Этот способ также позволяет выбирать более подходящие условия реакции для связывания агрекана с волокнами. Следует отметить, что восстановленный агрекан может неоднократно использоваться для второй и последующих реакций до тех пор, пока агрекан, остающийся в реакционном растворе, может быть восстановлен в достаточной степени.

В качестве способа для измерения количества биологически получаемого компонента, связанного с волокном, может быть подходящим образом выбран и применен способ, подходящий для каждого биологически получаемого компонента. Например, когда биологически получаемый компонент является агреканом, количество агрекана, связанного с волокном, может быть вычислено путем обработки волокна ферментом и определения количества высвобождающегося хондроитинсульфата.

Связанные с биологически получаемым компонентом волокна.

Настоящее изобретение также включает в себя связанное с биологически получаемым компонентом волокно, полученное с помощью описанного выше способа получения связанного с биологически получаемым компонентом волокна по настоящему изобретению. Связанное с биологически получаемым компонентом волокно по настоящему изобретению получают с помощью вышеупомянутого способа получения, посредством чего биологически получаемый компонент химически связывается с волокном, и к волокну добавляется функция биологически получаемого компонента. Связанное с биологически получаемым компонентом волокно по настоящему изобретению имеет структуру, в которой биологически получаемый компонент, имеющий карбоксильную группу или аминокгруппу, химически связывается с волокном посредством красящего компонента.

Поскольку функции биологически получаемого компонента добавляются к волокнам, связанные с биологически получаемым компонентом волокна по настоящему изобретению могут становиться волокнами, имеющими различные функции в зависимости от связываемых биологически получаемых компонентов. В качестве биологически получаемого компонента могут использоваться, например, протеогликаны, которые оказывают эффект улучшения увлажнения кожи, и получаемые волокна могут иметь

гладкую текстуру и превосходную гибкость, а также могут увлажнять кожу владельца, улучшать ощущение гладкости и т.п. Кроме того, даже если использование и стирка повторяются, вышеупомянутый эффект сохраняется в течение длительного периода времени, и обеспечиваются превосходная стойкость к стирке и долговечность.

Конкретные примеры продуктов, использующих связанные с биологически получаемым компонентом волокна по настоящему изобретению, такие как функциональные предметы одежды, функциональные постельные принадлежности и т.п., включают в себя первично обработанные формы, такие как суровая пряжа, нити, бечевки, текстиль, трикотаж, кружева, войлок, нетканые материалы, одеяла, кожа, мех и т.п.; а также вторично обработанные формы из них. Примеры продуктов вторичной обработки включают в себя носовые платки, полотенца, салфетки, марлю, маски, перчатки, прихватки, шарфы, шапки, кашне, пальто, костюмы, униформу, свитеры, юбки, брюки, жакеты, спортивную одежду, спортивное нижнее белье, классические рубашки, пижамы, шорты, дамское белье, кофточки, трусы, нижнее белье, бюстгалтеры, чулки, леггинсы, носки, подушки, тапочки, ткани для наматрасников, простыни, наматрасники, наволочки, одеяла, перчатки, галстуки и т.п.

Можно также ожидать, что связанное с биологически получаемым компонентом волокно по настоящему изобретению, с которым в качестве биологически получаемых компонентов связаны протеогликаны, в частности агреканы, будет оказывать эффект улучшения кожных заболеваний за счет действия эпидермального фактора роста (EGF) агреканов. Например, предметы одежды, такие как нижнее белье, изготовленные с использованием связанных с биологически получаемым компонентом волокон по настоящему изобретению, можно применять для пациентов с атопией и пациентов, страдающих от экземы, для ослабления их симптомов.

Примеры

Далее настоящее изобретение будет описано более подробно на основе примеров, но настоящее изобретение не ограничивается этими примерами. Следует отметить, что если явно не указано иное, (%) означает (мас.%).

Получение связанных с протеогликаном волокон.

Пример 1.

Четыре пары колготок (коммерческие продукты, бежевые, нейлон и полиуретан) были аккуратно вымыты с моющим средством. Колготки были погружены в раствор карбодиимида, содержащий 3 мл растворимого в воде карбодиимида на 1 л, на период времени от 30 мин до 1 ч. Температура находилась в диапазоне от 50°C до комнатной. После тщательного отжима колготки были погружены в 1 л раствора протеогликана с концентрацией 0,5-1%, и были оставлены на ночь при температуре от 40°C до комнатной. После тщательного отжима колготки были снова погружены в раствор карбодиимида, аналогичный описанному выше, на 30-60 мин. После отжима колготки были погружены в раствор протеогликана с концентрацией 0,5-1% на ночь. Эти процедуры были повторены 3-4 раза. Наконец, колготки были хорошо промыты водой и высушены. В качестве протеогликана использовался протеогликан (агрекан) производства компании Institute Glycosmo Co. Ltd. Тот же самый протеогликан использовался и в следующих примерах.

Пример 2.

К 1 л раствора протеогликана с концентрацией 0,5-1% было добавлено 3 мл растворимого в воде карбодиимида, и этот раствор перемешивался при температуре от комнатной до 40°C в течение 30 мин. Четыре пары чулок (колготок) (коммерческие продукты, бежевые или черные, материал: нейлон, полиуретан), предварительно постиранные с моющим средством, были погружены в этот раствор. После выдержки до утра при комнатной температуре они были хорошо отжаты. Эта операция была повторена 3-4 раза. Наконец, чулки были вынуты, тщательно промыты водой и высушены.

Пример 3.

К 1 л раствора протеогликана с концентрацией 0,5-1% было добавлено 3 мл растворимого в воде карбодиимида, и этот раствор перемешивался при температуре от комнатной до 40°C в течение 1-2 мин. Четыре пары чулок (колготок) (коммерческие продукты, бежевые или черные, материал: нейлон, полиуретан), предварительно постиранные с моющим средством, были погружены в этот раствор. После выдержки до утра при комнатной температуре они были хорошо отжаты. Эта операция была повторена 3-4 раза. Наконец, чулки были вынуты, тщательно промыты водой и высушены.

Пример 4. Связывание протеогликанов с нижним бельем из шелкового волокна.

Нижнее белье из шелкового волокна (коммерчески доступное, белого цвета) было предварительно промыто водой. Затем это нижнее белье было погружено в раствор растворимого в воде карбодиимида (3 мл растворимого в воде карбодиимида на 1 л воды) на 1 ч при температуре от комнатной до 40°C. Избыточный раствор для карбодиимида был удален путем отжима. Затем это нижнее белье было погружено в 1%-й раствор протеогликана и оставлено на ночь при температуре от комнатной до 40°C. После тщательного отжима белье было погружено в раствор карбодиимида на 1 ч при температуре от комнатной до 40°C. После тщательного отжима оно было погружено в 1%-й раствор протеогликана и оставлено на ночь. После повторения обработки раствором карбодиимида и обработки раствором протеогликана еще

один или два раза это нижнее белье было тщательно выстирано водой и высушено.

Пример 5. Связывание протеогликанов с нижним бельем из хлопкового волокна.

Нижнее белье из хлопкового волокна (коммерчески доступное, черного цвета) было предварительно промыто водой. Затем это нижнее белье было погружено в раствор растворимого в воде карбодиимида (3 мл растворимого в воде карбодиимида на 1 л воды) на 1 ч при температуре от комнатной до 40°C. Избыточный раствор для карбодиимида был удален путем отжима. Затем это нижнее белье было погружено в 1%-й раствор протеогликана и оставлено на ночь при температуре от комнатной до 40°C. После тщательного отжима белье было погружено в раствор карбодиимида на 1 ч при температуре от комнатной до 40°C. После тщательного отжима оно было погружено в 1%-й раствор протеогликана и оставлено на ночь. После повторения обработки раствором карбодиимида и обработки раствором протеогликана еще один или два раза это нижнее белье было тщательно выстирано водой и высушено.

Пример 6. Связывание протеогликанов с шерстяными шарфами.

Шерстяной шарф (коммерческий продукт, коричневого цвета) был подвергнут той же самой операции, что и в примере 4 или 5.

Пример 7. Связывание протеогликанов с мужским нижним бельем с длинными рукавами.

К 1 л 1%-го раствора протеогликана было добавлено 3 мл растворимого в воде карбодиимида и хорошо перемешано, и этой смесью было пропитано мужское нижнее белье с длинными рукавами (коммерческий продукт, белого цвета, материал: 57% акрил, 38% искусственный шелк, 5% полиуретан), которое было заранее промыто и не полностью высушено. Затем оно было завернуто в Saran Wrap® для предотвращения попадания воздуха и оставлено при комнатной температуре на один день. Карбодиимид и несвязанные протеогликаны были тщательно смыты водой, после чего белье было высушено в тени.

Контрольный опрос.

Был проведен контрольный опрос для связанных с протеогликаном продуктов, полученных в приведенных выше примерах 1-7 (колготки, чулки, нижнее белье из шелкового волокна, нижнее белье из хлопкового волокна, шерстяные глушители и нижнее белье из модифицированных волокон). В частности, каждый продукт использовался множеством субъектов в течение от 2 недель до 1 месяца. Одновременно в качестве контроля выполнялось сравнение с использованием эквивалентных продуктов (сравнительные примеры 1-6) без связанных протеогликанов. Результаты, полученные в ходе опроса, приведены в следующей таблице. Оценочные критерии являются следующими.

Каждый оцениваемый параметр для каждого продукта оценивался по 4-балльной шкале от 1 до 4, и следующие таблицы показывают полученные оценки, усредненные для всех участников.

- 1 - неприменимо;
- 2 - частично применимо;
- 3 - справедливо;
- 4 - весьма справедливо.

Таблица 1

		Пример 1	Пример 2	Пример 3	Сравнительный пример	Сравнительный пример
		1	2	3	1	2
Продукт		колготки	чулки	чулки	колготки	чулки
Материал		нейлон	нейлон	нейлон	нейлон	нейлон
Окрашен или нет		окрашен	окрашен	окрашен	окрашен	окрашен
Обработан ли протеогликаном		обработан	обработанный	обработанный	необработанный	необработанный
Оценка	Ощущения от ношения					
	гибкий	4	4	4	2	2
	гладкий и сухой	4	4	4	1	1
	комфортный	4	4	4	1	1
	антистатический	4	4	4	1	1
	Состояние кожи после ношения					
	гладкость	4	4	4	1	1
	влажность (эффект увлажнения)	4	4	4	1	1

Таблица 2

	Пример 4	Пример 5	Пример 6	Пример 7	Сравнительный пример 3	Сравнительный пример 4	Сравнительный пример 5	Сравнительный пример 6
Продукт	нижнее белье	нижнее белье	шарф	нижнее белье	нижнее белье	нижнее белье	шарф	нижнее белье
Материал	шелк	хлопок	шерсть	искусственное волокно	шелк	хлопок	шерсть	искусственное волокно
Окрашен или нет	окрашен	окрашен	окрашен	окрашен	окрашен	окрашен	окрашен	окрашен
Обработан ли протеогликаном	обработан	обработан	обработан	обработан	необработан	необработан	необработан	необработан
Оценка	Ощущения от ношения							
	гибкий	4	4	4	2	1	1	2
	гладкий и сухой	4	4	4	2	1	1	2
	комфортный	4	4	4	3	2	1	3
	антистатический	4	4	4	3	4	3	1
	Состояние кожи после ношения							
	гладкость	4	4	4	1	1	1	1
	влажность (эффект увлажнения)	4	4	4	1	1	1	1

Как показано в табл. 1 и 2, продукты, с которыми были связаны протеогликаны, обычно оценивались как более податливые и нежные по отношению к коже, превосходные по ощущению гладкости и сухости и удобные для ношения по сравнению со сравнительными примерами с точки зрения ощущений при ношении. В дополнение к этому было отмечено, что кожа разглаживалась, и что кожа была сильно увлажнена даже после ношения. Следовательно, было найдено, что продукт по настоящему изобретению дает такой эффект, как будто косметический продукт, проявляющий эффект увлажнения и т.п., использовался на волокнах, химически связанных с протеогликаном. Тот же самый эффект сохранялся даже после стирки этих продуктов 20 раз или больше с помощью обычного способа.

В дополнение к вышеупомянутым оценочным пунктам хранение примеров показало, что образование статического электричества было менее вероятным по сравнению со сравнительным примером.

Пример 8. Сравнение неокрашенных волокон и окрашенных волокон.

Полотенце, окрашенное красителем, и полотенце, полученное без окрашивания (коммерчески доступные, 100%-й хлопок), были предварительно слегка промыты с моющим средством. Затем эти полотенца были погружены в раствор 3 мл растворимого в воде карбодиимида в 1 л воды на период от 30 мин до 1 ч. Температура составляла от комнатной до 50°C. После отжима они были погружены в 1 л раствора протеогликана с концентрацией 0,5-1%. В этом растворе они были оставлены на ночь при температуре от комнатной до 40°C. После тщательного отжима они были снова погружены в тот же самый раствор карбодиимида, что и описанный выше, на 30-60 мин. После тщательного отжима они были погружены в раствор протеогликана с концентрацией 0,5-1% и оставлены на ночь. Эта операция была повторена 3-4 раза. Наконец, эти полотенца были тщательно промыты водой и высушены.

Полученные полотенца были проверены наблюдателями для определения ощущений от использования, и были получены следующие результаты. Полотенце, окрашенное красителем, было гладким на ощупь за счет связывания с протеогликаном, и после использования на коже рук ощущалась влажность. Этот эффект сохранялся даже после многократной стирки. С другой стороны, в неокрашенном полотенце текстура стала гладкой за счет связывания с протеогликаном, и после использования на коже рук ощущалась влажность, но этот эффект быстро исчезал при повторной стирке.

Пример 9. Биологический эффект обработанного агреканом нижнего белья (улучшение кровотока).

В исследование были включены здоровые взрослые мужчины (возрастом 43 года). После 10 мин отдыха в комнате с температурой 25,2°C и влажностью 47% надевалось необработанное нижнее белье, и скорость кровотока и объемная скорость кровотока измерялись с помощью лазерного доплеровского измерителя кровотока в течение 20 мин в положении лежа. После 20 мин отдыха пациент надевал обработанное агреканом нижнее белье, и скорость кровотока и объемная скорость кровотока измерялись с помощью лазерного доплеровского измерителя кровотока в течение 20 мин в положении лежа тем же самым образом. Степень изменения скорости кровотока и объемной скорости кровотока при ношении обработанного агреканом нижнего белья по сравнению с ношением необработанного нижнего белья была следующей:

коэффициент изменения скорости кровотока 0,97 (уменьшение на 3,0%);

коэффициент изменения объемной скорости кровотока 1,10 (увеличение на 11%).

Наблюдалось 3%-е уменьшение скорости кровотока, когда использовалось обработанное аггреканом нижнее белье, по сравнению с тем случаем, когда использовалось необработанное нижнее белье. Считается, что это связано с вазодилатацией благодаря уникальному действию связанной с аггреканом ткани. С другой стороны, объемная скорость кровотока увеличивалась на 11%, когда использовалось обработанное аггреканом нижнее белье, по сравнению с тем случаем, когда использовалось необработанное нижнее белье, и таким образом наблюдался эффект улучшения кровотока при использовании обработанного аггреканом нижнего белья.

Пример 10. Влияние обработанного аггреканом нижнего белья на атопический дерматит.

В исследование был включен 16-летний мужчина с симптомами атопического дерматита. Субъект испытывал зуд на спине, животе и руках и имел симптомы экземы из-за атопического дерматита, были применены антигистаминные препараты, стероиды, увлажнители и т.д., но снижения зуда и т.д. не наблюдалось. Поэтому было исследовано влияние обработанного аггреканом нижнего белья на атопический дерматит.

Когда вышеупомянутый субъект поочередно носил три футболки из окрашенного хлопка (две черные и одна серая), обработанного аггреканом, экзема на спине и на животе, а также зуд прекратились. Кроме того, когда обычное нижнее белье с длинными рукавами носилось зимой, когда температура понизилась, а воздух стал сухим, экзема и зуд в руках усилились (см. фиг. 1A). После этого при попеременном ношении двух окрашенных предметов нижнего белья с длинными рукавами, обработанного аггреканом, (черное, 60% полиэстер, 35% хлопок, 5% полиуретан) экзема рук исчезала примерно через две недели, и зуд также подавлялся (см. фиг. 1B). Еще через две недели экзема остается на месте.

Таким образом, было найдено, что обработанное аггреканом нижнее белье улучшало симптомы атопического дерматита и оказывало терапевтический эффект.

Промышленная применимость.

В соответствии со способом получения связанного с биологически получаемым компонентом волокна по настоящему изобретению биологически получаемый компонент может быть легко и безопасно химически связан с различными волокнами. В дополнение к этому, поскольку связанное с биологически получаемым компонентом волокно, получаемое с помощью способа по настоящему изобретению, имеет функцию добавленного к волокну биологически получаемого компонента, может быть легко получено волокно с различными добавленными к нему функциями. В качестве биологически получаемого компонента к волокнам могут быть присоединены, например, протеоглики, которые оказывают эффект улучшения увлажнения кожи, и получаемые волокна могут иметь гладкую текстуру и превосходную гибкость, а также могут увлажнять кожу владельца, улучшать ощущение гладкости и т.п. В частности, одежда, такая как обработанное аггреканом нижнее белье, подходящим образом используется в качестве функционального нижнего белья, поскольку она оказывает эффект улучшения кровообращения пользователя, а также эффект улучшения или лечения атопического дерматита. Кроме того, даже если волокно по настоящему изобретению многократно используется или стирается, вышеупомянутый эффект сохраняется в течение длительного периода времени, и это волокно имеет превосходную стойкость к стирке и долговечность.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения связанных с биологически получаемым компонентом волокон, содержащий стадию контактирования волокон, окрашенных красителями, с раствором дегидратированного конденсирующего средства и последующую стадию контактирования с биологически получаемым компонентом, имеющим карбоксильную группу или аминогруппу, или содержащий стадию реагирования биологически получаемого компонента, имеющего карбоксильную группу или аминогруппу, с раствором дегидратированного конденсирующего средства и стадию контактирования волокон, окрашенных красителями, с полученным реакционным раствором.

2. Способ по п.1, в котором волокна представляют собой химические волокна, растительные волокна или животные волокна.

3. Способ по п.1 или 2, в котором биологически получаемый компонент представляет собой протеогликан.

4. Способ по п.3, в котором протеогликан представляет собой аггрекан.

5. Связанные с биологически получаемым компонентом волокна, полученные способом по любому из пп.1-4.

6. Волокна по п.5, в которых биологически получаемый компонент представляет собой по меньшей мере одно, выбранное из группы, состоящей из протеогликана, коллагена и гиалуроновой кислоты, и биологически получаемый компонент химически связан с волокном посредством красящего компонента.

7. Волокна по п.5 или 6, применяемые по меньшей мере для одного применения, выбранного из группы, состоящей из улучшения увлажнения, улучшения антистатического эффекта, улучшения лечения кожи и улучшения кровотока.

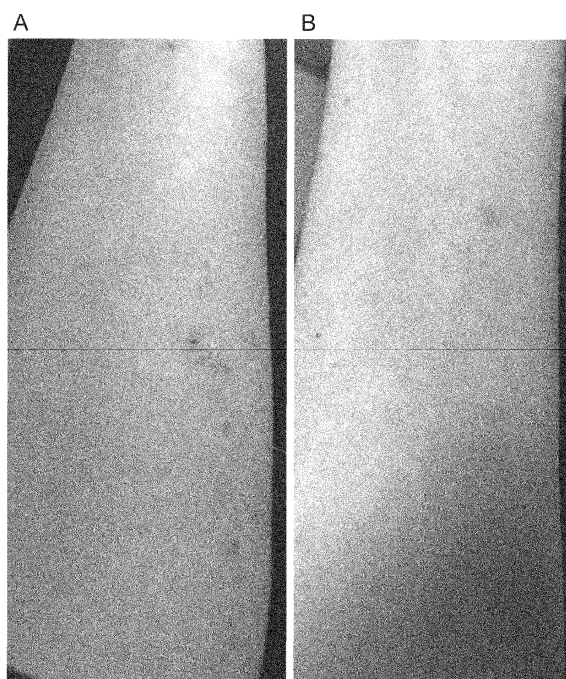
8. Функциональный предмет одежды, выполненный из связанных с биологически получаемым ком-

понентом волокон по любому из пп.5-7.

9. Предмет одежды по п.8, применяемый по меньшей мере для одного применения, выбранного из группы, состоящей из улучшения увлажнения, улучшения антистатического эффекта, улучшения лечения кожи и улучшения кровотока.

10. Функциональное постельное белье, выполненное из связанных с биологически получаемым компонентом волокон по любому из пп.5-7.

11. Белье по п.10, применяемое по меньшей мере для одного применения, выбранного из группы, состоящей из улучшения увлажнения, улучшения антистатического эффекта, улучшения лечения кожи и улучшения кровотока.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2