衛生加工糸“パーマロン”*

桑 島 定 雄**

1. ま え が き

“パーマロン”というのは糸自体に抗菌性を持たせたナイロン糸を用いている製品の商標である。

現在の“パーマロン”製品にはソックス、メリヤス肌着、おしめカバーなどがあるが、さらにストッキング、手袋、腹まき、たびなどが発売されている。

従来の衛生加工品はすべて後処理加工であるため、洗濯その他による抗菌性の消失が早いのが、”パーマロン”は糸自体が抗菌性を内含しているから洗濯などによって繊維表面の有効成分が溶出しても、繊維内部のものが濃度勾配によって表面に移動してくる結果抗菌性は長期間にわたって保持される。

2. “パーマロン糸”の製造法

“パーマロン”糸は紡糸前に抗菌剤を混和して紡糸したものである。すなわちナイロン チップに所定量の抗菌剤を添加し混合状態で紡糸したもので、紡糸および、以後の延伸、あるいは伸縮かさ高加工などは普通ナイロン糸の場合と同様に行なうことができる。

3. 添 加 抗 菌 剤

ナイロン チップに添加する抗菌剤をわれわれはパー

* Sanitized Yarn PERMALON. (登録商標)

** S. Kuwasima, 東洋レーヨン(株)商品研究所長
(現ハイテラック(株)技術開発部長)

マケムと呼んでいるが、パーマケムはナイロン チップと混合紡糸するためにつぎの諸性能を要求される。

- (1) ナイロンと相溶性があること
- (2) ナイロンと混合紡糸する際、昇華や分解を起こさないこと
- (3) ナイロン繊維内である程度の移動性を持っていること
- (4) 繊維の強度、染色性その他の諸物性に悪影響を与えないこと
- (5) 悪臭のないこと
- (6) 着色しないこと
- (7) 毒性の少ないこと
- (8) 精練、染色、仕上工程などにおいて分解、溶出、不活性化などを起こさないこと
- (9) 柔軟加工、帯電防止加工、吸湿、吸水加工などによって無効化しないこと

さらに一般処理衛生加工の場合と同様、最終製品が皮膚障害を起こさぬこと、適度の水溶性を有し、耐洗濯性であると同時に若干の溶出性を有することなどの性質が要求されるのはもちろんである。

一方抗菌剤についてみるとその種類は数百に及ぶが、これを系統別に分類して前記諸条件との適合性をみると第1表のとおりである。

(第 1 表)

項 目		強 色	臭	相 耐 揮 分 毒 染	添加量	(%)					
抗菌剤		度		溶 濯 濯 濯 解 性 色							
無 機 化 合 物		×	○	×	×	×	D	○	×	2~5	
有 機 水 銀		×	×	×	×	D	×	×	×	0.05~0.1	
有 機 硫 黄		×	×	×	×	×	×	×	○	1.0~2.0	
フ ェ ノ ール 系		×	×	×	○	×	×	×	×	0.5~2.0	
有 機 窒 素 系		×	×	×	D	×	×	×	○	1.0~3.0	
キ ノ ン 系		×	×	○	×	×	○	×	×	1.0~3.0	
芳香族カルボン酸		×	×	○	D	×	×	D	○	D	2.0~5.0
重金属カルボン酸		×	×	○	×	×	×	○	×	×	2.0~4.0
第4級 アンモニウム塩		×	×	○	×	×	×	○	×	×	1.0~3.0
有 機 錫		○	○	○	○	○	○	○	○	○	0.01~0.2

注) ○…満足する D…物質により満足する ×…不可

上記のとおりで有機錫化合物がほぼこれら諸条件を満足させることが分かる。

パーマケムは有機錫化合物に属するものであり、一般式「 $R_nS_nX_m$ 」で表わされる。式中 R は置換または不置換アルキル、アリル、アラルキル基からなり、 $n=2\sim 4$ であり、 R は同じでも異なってもよい、 X はハロゲン

酸素、硫黄、窒素、または有機、無機の酸基であり、X が2官能以上の場合同じ錫と結合しても、あるいは他の官能基を他の R_nS_n と結合してもよく、また置換や不置換のアルキル、アリル、アラルキル基、または水素を結合してもよい。 $n+m=4$ であり、 $m=0\sim 2$ である。まえにも述べたようにパーマケムは繊維内で多少移動することが必要であるから分子量もおおのずから限定される。パーマケムとして使用されるものの数例をあげるとつぎのとおりである。

ジエチルチン ジクロライド、ジエチルチンジアセテート、トリプロピルチンプロマイド、ジフェニルチンオキサイド、トリプロピルチンオキサイド、トリブチルチンクロライド、トリブチルチンオキサイド、トリフェニルチンオキサイド、ジエチルブチルチン アセテート、ジエチルヘキシルチン アセテート、その他。

4. “パーマロン”系の物理的性質

強伸度、ヤング率（初期引張抵抗度）、伸長弾性率、収縮率、耐光・耐候性などを普通ナイロン系に比較すると第2～3表、および第1～7図に示すとおりで、両者間に全くといってよいほど差はなく、耐光性はかえって向上する。

（第2表）“パーマロン”系の初期引張抵抗度（g/d）

“パーマロン”	25
ナイロン A	24
ナイロン B	23
ナイロン C	23
“テトロロン”	80～130
レーヨン	65～85

（第1図）各種繊維の強伸度曲線

（第2図）各種繊維の伸長弾性率

（第3図）各温度における乾熱および湿熱収縮率

（第4図）乾熱および湿熱収縮応力と時間

(第3表) “パーマロン” の結節強度

項目	試料 “パーマロン”	ナイロン A	ナイロン B	ナイロン C
結節強度 (g/d)	4.25	4.08	4.10	4.35
結節強力比 (%)	89	88	86	88

(第5図) 繰返し収縮率

(第6図) 照射時間と強力保持率
(耐光, 耐候性)

(第7図) 放縮による収縮率

5. “パーマロン” の精練, 染色

“パーマロン”は精練, 染色などの高次加工の工程においても普通ナイロンと同様に取り扱いでもだいたい問題はない。しかし強アルカリ下での高温精練はパーマケム薬剤の易溶化をきたし, 精練浴中に溶出してしまうため避けなければならない。アルカリ濃度はソーダ灰の場合 1% (owf) 程度, 温度は 70°C × 30 min 前後が適当である。

また染色においては酸性染料の使用には注意しなければならない。すなわちノニオン系精練剤による精練→酸性染料染色→タンニン酸によるフィックスの工程をとると“パーマロン”は抗菌性が激減, または消失する。しかしこの際精練剤にアニオン系のものを用いるか, あるいはフィックス剤にタンニン酸以外のものを使用すれば全然問題はない。抗菌性低下の主因はタンニン酸によるパーマケム薬剤の不活性化と考えられるが, ノニオン系精練剤との関係は不明である。

第4表に各種精練剤の最終製品の抗菌性に及ぼす影響を示す。染色方法はいずれも酸性染料使用→タンニン酸処理である。

(第4表) 精練剤の影響

精練剤の種類	抗菌性
ロート油 (アニオン)	持 続
ネオパール 100 (")	"
ビークロン 300 (")	"
オスモレックス	"
ディスパテックス G (")	"
マルセル石けん (")	"
モノゲン (")	"
ノイゲン SS (ノニオン)	消 失
スコアロール 100 (")	"
サンモール 72 (")	わずかに残存
サンモール 316 (")	消 失
モノゲン+ソーダ灰	持 続
石けん + "	消 失
ノイゲン + "	"
スコアロール + "	"

(第5表) 合成フィックス剤使用の場合

精練剤	抗菌性
モノゲン+ソーダ灰	持 続
リボラン TE + "	"
石けん+ソーダ灰 (2%)	ほとんど消失
ノイゲン+ソーダ灰	持 続

タンニン酸以外のフィックス剤を使用した場合の最終製品の抗菌性を第5表に示す。

つぎに原糸の精練から染色仕上に至るまでの各工程での抗菌性の変化を示すと第6表のとおりである。

以上のとおりで、ノニオン系精練剤→酸性染料→タンニン酸の工程は避けなければならない。紳士用ナイロン靴下では黒、紺などの濃色染に酸性染料はしばしば用いられているが、その際にはアニオン系精練剤を用いるなどの注意が必要である。

(第6表) 染料別、工程別の抗菌性変化

染料別	工程別	抗菌性
生機	—	+++
精練布	—	+++
酸性染料使用	染色	+++
	タンニン酸処理	± または —
	柔軟仕上	± または —
醋塩酸性染料使用	染色	+++
	柔軟仕上	++
分散染料使用	染色	++
	柔軟仕上	++
クロム染料使用	染色	+++
	クローミング	++
	ハイポ処理	++
	柔軟仕上	++

注) 精練条件 ノイゲンSS+ソーダ灰
抗菌性の表示
+++ 試料周辺に3mm以上の細菌発育阻止帯(ハロー)を形成するもの
++ 試料周辺に1mmをこえるハローを形成するもの
+ 試料周辺に1mm以下のハローを生成するもの
± 試料周辺に一部ハローを生成するもの
— ハロー生成の認められないもの

6. “パーマロン”の有効菌類

パーマケム薬剤の細菌や糸状菌に対する抗菌性の有無および有効限界濃度を求めると第7表のようである。

比較的入手容易なものについて実施したため不十分な点もあるが、パーマケムが白せん菌に対し特に強力とはいえないにしろ、抗菌性を持つことは注目してよいと思われる。

E. Coli や *Ps. Ovalis* などグラム陰性菌には抗菌性は認められない。

(第7表) パーマケム濃度と菌の発育

菌種	パーマケム濃度						
	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶	10 ⁻⁷	10 ⁻⁸	
<i>E. Coli</i> IAM 1239(大腸菌)	±	+	+	+	+	+	
<i>B. Subtilis</i> IAM 1069	—	—	—	—	+	+	
<i>B. Megatarium</i> IAM 1166	—	—	—	—	+	+	
<i>Staph. Aureus</i> FDA 209 P(ブドウ球菌)	—	—	—	+	+	+	
<i>Ps. Aeruginosa</i> IAM 1007	—	+	+	+	+	+	
<i>Ps. Ovalis</i> IAM 1002	±	+	+	+	+	+	
<i>Ps. Schuytkilliensis</i> IAM	±	+	+	+	+	+	
<i>Asp. Niger</i> ATCC 9642	—	—	—	+	+	+	
<i>Tri. Mentagrophytes</i> IAM 5064	—	—	+	+	+	+	

注) — 菌の発育がみられない
+ 菌の発育がみられる
(第6表のハロー生成の場合とは+、-が反対になる)

7. “パーマロン”の抗菌性試験法

衛生加工繊維製品の抗菌性評価は、その製品を着用した場合の実験的な効果との関連性の点で非常に困難な問題である。

AATCC (90—1962T) では *Staph. Aureus* (黄色ぶどう球菌) を寒天平板培地上に塗抹しこの上に試料布を静置して、一定条件下で培養後の細菌発育阻止の状態から抗菌性の有無を判定する方法をとっている。本法は若干問題点もあるが、比較的操作が簡単であり他に適当な方法もないまま、われわれもこの方法に準じて試験をしている。すなわちつぎの試験方法により洗濯前後のものについて実施している。

(1) 試験片

布地の場合は1.5×1.5cmの大きさに切り、糸やわたの場合はカバーガラスに巻きつけて試料とする。n=3とする。

(2) 培地

寒天平板培地を使用する。中性ブイヨン寒天培地に、供試菌をブイヨン液体培地で24hr前培養した菌液を加えてよく混和し、これをペトリ皿に注入して放冷固化させる。

(3) 供試菌

Staph. Aureus または *B. Subtilis*

(4) 培養条件

培地上に試料を布置し、37°C、24hr培養する。

(5) 試験方法

(2)により培地3個を作成し試料を1枚ずつピンセットで布置する。このとき寒天面が傷つかぬよう、かつ試料全面が寒天面に接触するよう注意する。所定条件で

(第8図) 試験結果の表示

培養後試料周辺に生成したハローの幅をノギスで測定し、3個の平均値を求めてつぎのように表示する(第8図参照)。

- 5級 試料の周辺に幅3mm以上のハローを生成するもの
- 4級 試料の周辺に幅1mmを越えるハローを生成するもの
- 3級 試料の周辺に幅1mm以下のハローを生成するもの
- 2級 試料周辺の大部分または一部にハローを生成するもの
- 1級 ハロー生成の認められないもの

(6) 判定基準

試験結果3級以上をもって合格とするが、場合によっては2級も認める。

合格限界を定めることも試験法の制定と同様非常に困難である。試料周辺にハローの生成が認められなくても試料下面の寒天面に菌の発育が認められなければ有効とする考え方もあり、AATCCなどもこの見解をとっている。しかし衛生加工衣料の場合は単に衣服上に菌が発育しないというのみでは不十分であり、水分を介して薬剤が溶出し抗菌性を発揮することが必要と思われるので、“パーマロン”では試料周辺のハロー生成を以って合格限界としているわけである。

また試料下面の菌発育の有無で判定する方法は、試料を布置する場合の寒天面への押し方の大小によって菌の

発育状態に差を生じるので、判定のばらつきを防ぐ意味からもハロー生成の有無による方がよいと思われる。押し方の大小による試料下の寒天面の菌発育状態の差を第9図に示す。これはノンパーマロン布を用いた場合であるが、強く押しつけた(a)では菌の発育は試料の4辺のみであるが、軽く布置した(b)では試料内部にまで菌の発育がみられる(差が明らかになるよう好気性の枯草菌を用いた)。

8. パーマケムの定量

“パーマロン”のように紡糸前に抗菌剤を添加している場合は紡糸以降最終製品に至るまでの各工程で、先の第5表にも見られるようにある程度抗菌性が減少してゆく。したがって各工程ごとに抗菌性またはパーマケムの含有率を知ることが工程管理上必要になってくる。しかし前記7.の試験法はどちらかといえば定性的なものであり、ハローの大きさすなわちパーマケムの溶出量と試料の含有している全パーマケム量とは必ずしも一致しない。この点を解決するべく種々検討した結果、抽出定量法ともいべき方法を考案、現在一部に実施している。これは一定量の試料からその全パーマケムを特殊抽出液によって抽出し、パルプディスク法により抽出液の濃度を求める方法である。本法によりパーマケム量を抗菌力として測定できるわけであるが、一方操作が複雑なため工程チェックのような場合には不便であり、さらに改良方法を検討中である。

以上のような生物学的方法のほかに化学的定量法も試みている。これはパーマケムが有機錫化合物であることから、これを金属錫として定量するもので、硫酸と過酸化水素水とでパーマケムを分解し酸化錫溶液とし、これにフェニルフルオロンを加えて呈色させ、その吸光度から錫濃度を求める方法である。しかしこの方法ではパーマケムが染色その他の工程で不活性化されてしまっても、溶出してしまわない限り錫として定量されるわけでこの点問題である。以上述べたように現在ではいずれも一長一短があり、各方法を適宜併用している。

9. “パーマロン”の実用試験

“パーマロン”衣料の効果はまず第一に身体を細菌学的にみて清潔な状態に保つことであるが、さらに防臭効果があり、また水虫症感染の予防

(a) 強く押したもの

(b) 軽く布置したもの

(第9図) 試料下の寒天面の菌発育状態

も期待される。

しかし一方パーマケムが有機錫化合物であることから、かぶれなどの皮膚障害も心配されるので、これらの種々の点を確認するためつぎのように実用試験を行なった。

(1) 昭和30年、横浜通信病院皮膚科でパッチテストを行なった。

(2) 昭和38年夏、男女従業員で“パーマロン”ソックスの実用試験を行なった。

(3) 昭和38年12月～39年2月にかけて、大阪北野病院で“パーマロン”婦人メリヤス肌着上下の実用試験を行なった。

(4) 39年2月～4月にかけて、同病院で“パーマロン”おしめカバーの実用試験を行なった。

(5) 39年1月～4月にかけて、社内女子バレー部員について“パーマロン”メリヤス肌着上下の実用試験を行なった。

これらの試験結果はつぎのとおりである。

a. かぶれについて

(i) パッチテストは半数のアレルギー体質者を含む10名について実施されたが、乾燥時、湿潤時とも全員異状はなかった。またソックスの実用試験も被験者24名全員異状は認められなかった。

(ii) メリヤス肌着は北野病院看護婦20名で実施、着用初期に約 $\frac{1}{2}$ が掻痒(そうよう)感を訴えた。しかしこれは間もなく消失し、かつ発疹なども認められないことから多分に自己暗示的なものと思われる(北野病院長の報告による)。バレー部員の場合は練習時すなわち激しい発汗時に着用したわけであるが全員(6名)異状はなかった。

(iii) おしめカバーは生後4～8か月の乳幼児男女各5名ずつで実施したが、掻痒感や発疹など異状は全く認められなかった。以上の結果からかぶれに対する心配は全然ないといえると思う。ただし乳幼児用のメリヤス肌着のような、肌への密着度や接触面積の大きいものについてはさらに慎重に考慮する必要がある。

b. 防臭効果について

ソックス着用者、バレー部員などのような夏季あるいは発汗状態で着用した場合は、半数あまりが防臭効果を認めている。特にくつ下ではあぶら症体質の者に防臭効果がかなりはっきりと現われている。

c. 着用、洗濯による抗菌性の変化

(i) 前記バレー部員で実施した際、8日目および25日

目に背中から小片を切りとり抗菌性を測定した。結果は第8表に示す。

(第8表) 着用による抗菌性の変化

着用者 着用日数	A	B	C	D	E	F
着用前	+ + +					
着用8日後*	+++	+++	+++	+++	+++	+++
“ 25日後**	++	++	++	++	++	++

注) * 洗濯 4回, ** 洗濯 12回

(ii) “パーマロン”糸でメリヤス生地を編み、女子3名がこれをソックスのつま先に縫いつけて着用、5日、10日、15日目ごとに抗菌性を測定した。結果は第9表のとおりである。

(第9表) 着用による抗菌性の変化

着用者 着用日数	着用、洗濯の繰返し			洗濯のみの繰返し
	A	B	C	
着用前	+ + +			
着用5日後	++	+	+	++
“ 10日後	+	+	+	++
“ 15日後	+	+	+	++

注) 洗濯は毎日行なった

以上(i), (ii)いずれの場合とも、洗濯初期には繊維表面のパーマケム脱落のため抗菌性が低下する。しかしある時点で安定し、以後は含有パーマケムの浸出により0.5～1.0mm前後のハローを生成し得る程度の抗菌性を持続するものと考えられる。

なお着用品の洗濯は各自が家庭で普通の洗濯方法で行ない、洗濯のみの繰返しは後述の洗濯条件で行なったものである。

(4) 対水虫症効果

効果は不明である。水虫症に対して治療効果があるとはもとよりわれわれも考えていない。しかし第6表にみられるように白せん菌に対し発育抑制効果を有することから(もちろん溶出濃度の問題もあるが)、外部から白せん菌が落下してきた場合、その増殖を阻止し発病予防の効果はあるものと期待される。

10. “パーマロン”の耐洗剤性

現在家庭用弱アルカリ性洗剤として石けん、アルキル

“ハイスカッシュ”

の製法と特性*

会 員 鶴 田 基 弘**

1. 緒 言

人類が最初に工業化に成功した人造繊維は、セルロース系繊維である。これは人類がそれまで永年使用してきた絹、麻、綿に比べて同等の吸水性、染色性をもっていたが、強度とくに湿潤強度において劣り、また湿潤—乾燥に対する寸法安定性においても劣っていた。すなわち、繊維製品としての美的要素および快適性については、かなりの性能をもっていたが、強さ、耐久性の面で劣っていたため評価は低く、天然繊維の代用品として受け入れられた。時あたかも世界をあげての戦いのため、美的要素および快適性に対する要求は小さく、むしろ耐久性のほうが大きくクローズアップされ、繊維の研究はひたすら強いもの、耐久力のあるものへと方向づけられた。セルロース系繊維においても、この面での研究が行なわれ、その弱点が大きく改善され、今日では戦前戦後のものとは著しく異なる良質の再生繊維が製造されるに至った。

一方、1938年、繊維の革命ともいわれる合成繊維ナイロンがDu Pont社より「くもの糸より細く、鋼鉄よりも強い」とのキャッチフレーズで生産開始された。以来、その驚くべき強さと、絹に似た美しさのため、圧

倒的な支持を受けた。ナイロンに続いて、つぎつぎと新しいタイプの合成繊維が工業化された。これらに共通した長所は、強いこと、湿潤による強度低下や寸法変化が少ないことであり、そのうちの数種の繊維については、美しさにおいてもすぐれ、また強いために細い糸が使えること、熱可塑性を利用してテクスチャ加工ができること、防すう性がすぐれていることなどによって、新しい美的価値が開発された。これらの長所をもつ合成繊維は、製造コストは必ずしも低くないにもかかわらず、先輩格のしかもより安価なセルロース系人造繊維の分野をつぎつぎと塗り換え、また天然繊維の分野にも進出して、高度の成長を遂げるに至った。

しかし、世の中が落ちつき、生活が豊かになるに従い、人々の繊維に対する要求も変わってきた。絹の感触に比べると、合成繊維は一般に「ろう」のような感じがある。いわゆる「ろう質感」「Waxy Touch」である。肌着にしても、綿に比べるとあまり汗を吸ってくれない。とくに日本のように夏期に湿度の高い国では、これは「身をもって」体験するところである。耐久性、美的要素のほかに、このような快適性が衣料品の分野で強く、これらの合成繊維に望まれるようになってきたのである。

2. 各種の改良法

ナイロンの快適性の改善については、つぎのような多様な改良方法が知られている。

2.1 「ろう質感」の除去

a. 原糸の断面形状を変えることによる改良

i) 異形断面糸

絹繊維の断面形状は三角形に近い。ナイロンも紡糸の際に特殊なノズルを用いて、非円形断面の糸が製造されており、感触が改善されている。この方法によれば、糸は屈折の関係も手伝って光沢が強くなる。

ii) 中空糸

中空ナイロンも「ろう質感」の減少に若干の効果があるといわれているが、むしろ腰の強さ、かさ高性、保温性の向上が著しい。また、吸水性もすぐれていると考えられる。

b. 後加工による改良

i) かさ高加工

加熱—熱固定—解熱法、および仮熱法のほかに、擦過法、押込法、賦型法、空気噴射法など種々な方法で作られるかさ高糸は、普通フィラメント糸のもつ冷たい感

* “Hiskash” Treatment.

** M. Tsuruta, Member. 日本レイヨン(株)取締役総合研究所長