

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710026050.7

[51] Int. Cl.

D01F 6/62 (2006.01)

D01D 5/08 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08L 79/02 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 2 月 18 日

[11] 公开号 CN 101368297A

[22] 申请日 2007.8.15

[21] 申请号 200710026050.7

[71] 申请人 东丽纤维研究所（中国）有限公司

地址 226009 江苏省南通市经济技术开发区  
新开南路 58 号

[72] 发明人 施泽顺 戴家欣 佐藤正幸

[74] 专利代理机构 南通市永通专利事务所

代理人 葛雷

权利要求书 3 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

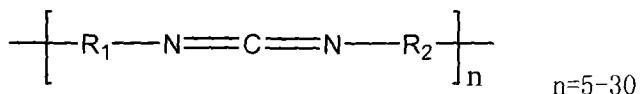
高抗水解性、高耐摩擦性聚乳酸纤维及制备  
方法

[57] 摘要

本发明公开了一种高抗水解性及高耐摩擦性聚乳酸纤维及制备方法，它是在聚乳酸(PLA)中加入聚碳化二亚胺成分和脂肪酸二酰胺和/或烷基取代型脂肪酸单酰胺(EBS)成分。制备方法包括将聚乳酸切片经真空干燥、将干燥后的聚乳酸切片与聚碳化二亚胺成分、脂肪酸二酰胺和/或烷基取代型脂肪酸单酰胺(EBS)成分混合，用双螺杆挤出机熔融共混、挤出制得母粒切片、将聚乳酸和母粒切片混合进一步进行熔融纺丝，得预牵伸丝，对预牵伸丝进行延伸，得延伸丝。本发明的高抗水解性及高耐摩擦性纤维由于具有很高的抗水解性和高耐摩擦性，可以提高聚乳酸纤维在高温、加压下染色性能以及织物的摩擦牢度，并且本身聚乳酸就具有生物可降解性，可提高聚乳酸纤维的广泛应用。

1、一种高抗水解性、高耐摩擦性聚乳酸纤维，包括聚乳酸成分，其特征是：在聚乳酸成分中，混合有脂肪酸二酰胺和/或烷基取代型脂肪酸单酰胺成分以及聚碳化二亚胺成分。

2、根据权利要求1所述的高抗水解性、高耐摩擦性聚乳酸纤维，其特征是：聚碳化二亚胺含有-N=C=N-基团，特征结构式如下图所示



R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 为C1～C10的饱和或不饱和烷基基团、C3～C20的直链或带有支链或环状的烷基基团及C6-C20芳香族基团中的一种或几种；聚碳化二亚胺平均分子量为3000～50000。

3、根据权利要求1或2所述的高抗水解性、高耐摩擦性聚乳酸纤维，其特征是：聚碳化二亚胺成分为聚乳酸重量的0.5～10%，脂肪酸二酰胺和/或烷基取代型脂肪酸单酰胺成分为聚乳酸重量的0.1～10%。

4、根据权利要求1或2所述的高抗水解性、高耐摩擦性聚乳酸纤维，其特征是：其中脂肪酸二酰胺和/或烷基取代型脂肪酸单酰胺成分的熔点为80℃以上。

5、根据权利要求 1 或 2 所述的高抗水解性及高耐摩擦性聚乳酸纤维，其特征是：末端羧基含量为 1～20eq/ton，平均分子量为 50000～300000，经高温高压热水处理后，其强度保持率为 60～95%。

6、根据权利要求 1 或 2 所述的高抗水解性、高耐摩擦性纤维，其特征是：在纤维表面具有至少一种选自脂肪酸酯、多元醇酯、醚酯、硅

氧烷、矿物油的润滑剂。

7、一种高抗水解性、高耐摩擦性聚乳酸纤维的制备方法，其特征是：包括下列步骤：

- (1) 将聚乳酸切片经真空干燥，至水分含量为 30~500ppm；
- (2) 将干燥后的聚乳酸切片与聚碳化二亚胺成分及脂肪酸二酰胺和/或烷基取代型脂肪酸单酰胺成分混合，用双螺杆挤出机熔融共混、挤出，制得母粒切片；
- (3) 将母粒切片干燥至水分含量为 50~400ppm；
- (4) 将经步骤(3)干燥后的母粒切片和经步骤(1)干燥后的聚乳酸切片进行混合，使聚碳化二亚胺成分占聚乳酸重量的 0.5~10%及脂肪酸二酰胺和/或烷基取代型脂肪酸单酰胺成分占聚乳酸重量的 0.1~10%，通过单成分纺丝机熔融纺丝，得预牵伸丝；
- (5) 对预牵伸丝进行延伸，得延伸丝。

8、根据权利要求 7 所述的高抗水解性、高耐摩擦性聚乳酸纤维的制备方法，其特征是：步骤(2)中挤出温度为：170~240℃，螺杆转速为 200~400rpm；步骤(4)中纺丝温度为 200~250℃，卷绕速度为 2500~5000m/min；步骤(5)中延伸倍率为 1.3~2.0。

9、一种高抗水解性、高耐摩擦性聚乳酸纤维的制备方法，其特征是：包括下列步骤：

- (1) 将聚乳酸切片经真空干燥，至水分含量为 30~500ppm；
- (2) 将干燥后的聚乳酸切片与相当于聚乳酸重量的 0.5~10%的聚碳化二亚胺成分及相当于聚乳酸重量的 0.1~10%脂肪酸二酰胺和/或

烷基取代型脂肪酸单酰胺成分混合，用双螺杆挤出机熔融共混、挤出、造粒；

- (3) 将得到的切片干燥至水分含量为 50~400ppm；
- (4) 将经步骤（3）干燥后的切片进行熔融纺丝，得预牵伸丝；
- (5) 对预牵伸丝进行延伸，得延伸丝。

10、根据权利要求 9 所述的高抗水解性、高耐摩擦性聚乳酸纤维的制备方法，其特征是：步骤（2）中挤出温度为：170~240℃，螺杆转速为 200~400rpm；步骤（4）中纺丝温度为 200~250℃，卷绕速度为 2500~5000m/min；步骤（5）中延伸倍率为 1.3~2.0。

## 高抗水解性、高耐摩擦性聚乳酸纤维及制备方法

**技术领域：**

本发明涉及一种新型高抗水解性及高耐摩擦性聚乳酸纤维及制备方法。

**背景技术：**

近年来，随着人们生活水平的提高以及环保意识的增强，人们对天然可生物降解纤维的研究越来越重视，世界各国竞相研究和开发新的绿色环保纤维，其中于九十年代末刚刚实现工业化开发的聚乳酸纤维（PLA 纤维）最引人注目，聚乳酸（PLA）是一类可完全降解、对环境友好的脂肪族聚酯类高分子材料，具有优良的生物相容性，在生物体内经酶分解，在体外可在微生物、水、酸、碱等作用下完全分解，最终产物是二氧化碳和水，而且燃烧时不会散发毒气，不会造成污染。

但是，正是由于聚乳酸纤维的天然性，不可避免的存在一些缺点。聚乳酸纤维具有优越的可降解性，导致其抗水解性能较差，在织物的染色过程中，经加压高温处理，其织物的强度会下降，同时聚乳酸纤维具有表面摩擦系数高、耐磨性差的缺点，例如根据 JIS L 0849 规定的摩擦牢度，服装面料一般要求为 3 级以上，但现在的聚乳酸纤维却只有 1 级的低水平，影响了聚乳酸纤维的广泛应用。

在 PLA 纤维中同时添加抗水解剂和润滑剂的例子极少，例如日本东丽株式会社在中国申请的专利（申请号为 03820140.2）中报道，该技术

是在聚乳酸纤维中添加相对于纤维整体 0.1~5%重量的脂肪酸二酰胺和/或烷基取代型脂肪酸单酰胺，加入后可以提高聚乳酸的耐摩擦性，但是对聚乳酸的耐加水性不能提高。再例如日本日清纺织株式会社申请的日本特开平 11-80522 号中报道，该技术是在聚乳酸纤维中添加了聚碳化二亚胺基团，加入后提高了聚乳酸的耐加水性能，但是没有对耐摩擦性进行提高。本发明同时加入的抗水解剂和润滑剂成分，既可以提高聚乳酸的耐加水性能，又可以提高聚乳酸的耐摩擦性能。

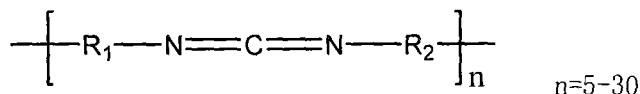
#### 发明内容：

本发明的目的在于提供一种抗水解性能、耐摩擦性能好的高抗水解性、高耐摩擦性聚乳酸纤维及制备方法。

#### 本发明的技术解决方案是：

一种高抗水解性、高耐摩擦性聚乳酸纤维，包括聚乳酸成分，其特征是：在聚乳酸成分中，混合有脂肪酸二酰胺和/或烷基取代型脂肪酸单酰胺成分以及聚碳化二亚胺成分。

聚碳化二亚胺含有-N=C=N-基团，特征结构式如下图所示



$\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$  为 C1~C10 的饱和或不饱和烷基基团、C3~C20 的直链或带有支链或环状的烷基基团及 C6~C20 芳香族基团中的一种或几种

聚碳化二亚胺平均分子量为 3000~50000。

聚碳化二亚胺成分为聚乳酸重量的 0.5~10%。

高抗水解性及高耐摩擦性聚乳酸纤维中，脂肪酸二酰胺和/或烷基

取代型脂肪酸单酰胺成分的熔点为80℃以上。

高抗水解性及高耐摩擦性聚乳酸纤维中，脂肪酸二酰胺和/或烷基取代型脂肪酸单酰胺成分为聚乳酸重量的0.1~10%。

末端羧基含量为1~20eq/ton，平均分子量为50000~300000，经高温高压热水处理后，其强度保持率为60~95%。

高抗水解性及高耐摩擦性聚乳酸纤维表面具有至少一种选自脂肪酸酯、多元醇酯、醚酯、硅氧烷、矿物油的润滑剂。

一种高抗水解性、高耐摩擦性聚乳酸纤维的制备方法，其特征是：包括下列步骤：

- (1) 将聚乳酸切片经真空干燥，至水分含量为30~500ppm；
- (2) 将干燥后的聚乳酸切片与聚碳化二亚胺成分及脂肪酸二酰胺和/或烷基取代型脂肪酸单酰胺成分混合，用双螺杆挤出机熔融共混、挤出，制得母粒切片；
- (3) 将母粒切片干燥至水分含量为50~400ppm；
- (4) 将经步骤(3)干燥后的母粒切片和经步骤(1)干燥后的聚乳酸切片进行混合，使聚碳化二亚胺成分占聚乳酸重量的0.5~10%及脂肪酸二酰胺和/或烷基取代型脂肪酸单酰胺成分占聚乳酸重量的0.1~10%，通过单成分纺丝机熔融纺丝，得预牵伸丝；
- (5) 对预牵伸丝进行延伸，得延伸丝。

步骤(2)中挤出温度为：170~240℃，螺杆转速为200~400rpm；

步骤(4)中纺丝温度为200~250℃，卷绕速度为2500~5000m/min；

步骤(5)中延伸倍率为1.3~2.0。

一种高抗水解性、高耐摩擦性聚乳酸纤维的制备方法，其特征是：  
包括下列步骤：

(1) 将聚乳酸切片经真空干燥，至水分含量为30~500ppm；

(2) 将干燥后的聚乳酸切片与相当于聚乳酸重量的0.5~10%的聚  
碳化二亚胺成分及相当于聚乳酸重量的0.1~10%脂肪酸二酰胺和/或  
烷基取代型脂肪酸单酰胺成分混合，用双螺杆挤出机熔融共混、挤出、  
造粒；

(3) 将得到的切片干燥至水分含量为50~400ppm；

(4) 将经步骤(3)干燥后的切片进行熔融纺丝，得预牵伸丝；

(5) 对预牵伸丝进行延伸，得延伸丝。

步骤(2)中挤出温度为：170~240℃，螺杆转速为200~400rpm；

步骤(4)中纺丝温度为200~250℃，卷绕速度为2500~5000m/min；步  
骤(5)中延伸倍率为1.3~2.0。

本发明高抗水解性及高耐摩擦性聚乳酸纤维，在聚乳酸成分中添加  
了高效抗水解剂聚碳化二亚胺成分及脂肪酸二酰胺和/或烷基取代型脂  
肪酸单酰胺成分，抗水解基团成分为-N=C=N-。抗水解剂聚碳化二亚胺  
占聚乳酸重量的0.5%~10%，可以使聚乳酸纤维的羧基含量达到1~  
20eq/ton，经120℃的热水处理30分钟，其强度保持率为60~95%。脂肪  
酸二酰胺和/或烷基取代型脂肪酸单酰胺成分占聚乳酸重量的0.1%~  
10%，可以聚乳酸纤维的耐摩擦性得到提高，在织物的评价中，染色后  
通过摩擦染色牢度的评价，织物的摩擦牢度达到4~5级。上述的织  
物的摩擦牢度评价方法，采用JIS L 0849（摩擦染色牢度试验方法）

中A-I法。

本发明的高抗水解性及高耐摩擦性聚乳酸纤维由于具有很高的抗水解性和很好的耐磨擦性，可以提高聚乳酸纤维在织物加工中的耐摩擦性以及在高温、加压下染色的性能，并且本身聚乳酸就具有生物可降解性，可提高聚乳酸纤维的广泛应用。

下面结合实施例对本发明作进一步说明：

具体实施方式：

实施例 1：

将聚乳酸切片经真空干燥，至水分含量为 100ppm，将干燥后的聚乳酸切片与相当于聚乳酸重量的 10% 聚碳化二亚胺化合物 Stabaxol P200(德国莱茵公司产品)及相当于聚乳酸重量的 7.5% EBS(乙撑双硬脂酰胺，其熔点为 144℃)混合均匀，用双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒，挤出温度为 200℃，螺杆转速为 250rpm，制得母粒切片。然后对母粒切片进行干燥，使母粒切片水分达到 120ppm，再将干燥后的聚乳酸切片 60%重量和 40%重量的母粒切片经熔融纺丝制备，通过上油导丝器将浓度为 15%的纺丝油剂乳液涂布到纤维上，纺丝油剂乳液是由含有 40%重量脂肪酸酯系润滑剂(20% 重量的硬脂酸异十三烷基酯+20% 重量的棕榈酸辛酯)的纺丝油剂与水混合而成，使得纤维的最终含油率为 1%。纺丝温度为 210℃，卷绕速度为 2800m/min，最后进行延伸，延伸倍率为 1.5，得产品。其纤维的羧基含量为 7eq/ton，经 120℃热水处理 30 分钟强度保持率为 75%。做成织物经染色后，摩擦牢度达到 4 级。

实施例 2：

将聚乳酸切片经真空干燥，至水分含量为 80ppm，将干燥后的聚乳酸切片与相当于聚乳酸重量的 12% 聚碳化二亚胺化合物 Stabaxol P200(德国莱茵公司产品)及相当于聚乳酸重量的 10%EBS(乙撑双硬脂酰胺，其熔点为 144℃)混合均匀，用双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒，挤出温度为 190℃，螺杆转速为 300rpm，制得母粒切片。然后对母粒切片进行干燥，使母粒切片水分达到 100ppm，再将干燥后的聚乳酸切片 65%重量和 35%重量的母粒切片经熔融纺丝制备，通过上油导丝器将浓度为 15%的纺丝油剂乳液涂布到纤维上，纺丝油剂乳液是由含有 40%重量脂肪酸酯系润滑剂(20% 重量的硬脂酸异十三烷基酯+20% 重量的棕榈酸辛酯)的纺丝油剂与水混合而成，使得纤维的最终含油率为 0.7%。纺丝温度为 215℃，卷绕速度为 3600m/min，最后进行延伸，延伸倍率为 1.3，得产品。其纤维的羧基含量为 4eq/ton，经 120℃热水处理 30 分钟强度保持率为 80%。做成织物经染色后，摩擦牢度达到 5 级。

### 实施例 3：

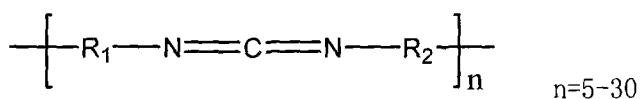
将聚乳酸切片经真空干燥，至水分含量为 120ppm，将干燥后的聚乳酸切片与相当于聚乳酸重量的 2%聚碳化二亚胺化合物 Stabaxol P200(德国莱茵公司产品)及相当于聚乳酸重量的 0.5%EBS(乙撑双硬脂酰胺，其熔点为 144℃)成分混合均匀，用双螺杆挤出机熔融共混、挤出、造粒，挤出温度为 200℃，螺杆转速为 250rpm。然后对得到的切片进行干燥，使切片水分达到 150ppm，经熔融纺丝制备，通过上油导丝器将浓度为 15%的纺丝油剂乳液涂布到纤维上，纺丝油剂乳液是由含有 40%重量脂肪酸酯系润滑剂(20% 重量的硬脂酸异十三烷基酯+20% 重量的

棕榈酸辛酯) 的纺丝油剂与水混合而成, 使得纤维的最终含油率为 0.8 %。纺丝温度为 220℃, 卷绕速度为 3000m/min, 最后进行延伸, 延伸倍率为 1.4, 得产品。其纤维的羧基含量为 5eq/ton, 经 120℃热水处理 30 分钟强度保持率为 80%。做成织物经染色后, 摩擦牢度达到 4 级。

#### 实施例 4:

将聚乳酸切片经真空干燥, 至水分含量为 100ppm, 将干燥后的聚乳酸切片与相当于聚乳酸重量的 1% 聚碳化二亚胺化合物 Stabaxol P200(德国莱茵公司产品)及相当于聚乳酸重量的 0.7% EBS(乙撑双硬脂酰胺, 其熔点为 144℃)成分混合均匀, 用双螺杆挤出机熔融共混、挤压出、造粒, 挤出温度为 210℃, 螺杆转速为 280rpm。然后对得到的切片进行干燥, 使切片水分达到 120ppm, 经熔融纺丝制备, 通过上油导丝器将浓度为 15% 的纺丝油剂乳液涂布到纤维上, 纺丝油剂乳液是由含有 40% 重量脂肪酸酯系润滑剂 (20% 重量的硬脂酸异十三烷基酯+20% 重量的棕榈酸辛酯) 的纺丝油剂与水混合而成, 使得纤维的最终含油率为 0.5 %。纺丝温度为 225℃, 卷绕速度为 2800m/min, 最后进行延伸, 延伸倍率为 1.5, 得产品。其纤维的羧基含量为 8eq/ton, 经 120℃热水处理 30 分钟强度保持率为 70%。做成织物经染色后, 摩擦牢度达到 5 级。

本发明可以有其他实施例, 其聚碳化二亚胺含有-N=C=N-基团, 特征结构式如下图所示:



其  $R_1$ 、 $R_2$  具体可以为:

R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 为C1~C10的饱和或不饱和烷基基团、C3~C20的直链或带有支链或环状的烷基基团及C6-C20芳香族基团中的一种或几种， 例： R<sub>1</sub> 为亚甲基基团， R<sub>2</sub> 为2， 6-二甲基对亚苯基基团； 或R<sub>1</sub> 为亚辛基基团， R<sub>2</sub> 为3-甲基间亚苯基基团； 或R<sub>1</sub> 为亚丙烯基基团， R<sub>2</sub> 为2-乙烯基-6-甲基对亚苯基基团； 或R<sub>1</sub> 为环己基基团， R<sub>2</sub> 为亚甲苯基基团； 或R<sub>1</sub> 为2， 3-二甲基-亚丁基基团， R<sub>2</sub> 为2， 6-二甲基亚甲苯基基团； 或R<sub>1</sub> 为2， 6-二甲基对亚苯基基团， R<sub>2</sub> 为亚甲基基团； 或R<sub>1</sub> 为3-甲基间亚苯基基团， R<sub>2</sub> 为亚辛基基团； 或R<sub>1</sub> 为2-乙烯基-6-甲基对亚苯基基团， R<sub>2</sub> 为亚丙烯基基团； 或R<sub>1</sub> 为亚甲苯基基团， R<sub>2</sub> 为环己基基团； 或R<sub>1</sub> 为2， 6-二甲基亚甲苯基基团， R<sub>2</sub> 为2， 3-二甲基-亚丁基基团； 或R<sub>1</sub> 为2， 6-二甲基对亚苯基基团， R<sub>2</sub> 为2， 3-二甲基-亚丁基基团； 或R<sub>1</sub> 为亚辛基基团， R<sub>2</sub> 为环己基基团。