

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5012141号
(P5012141)

(45) 発行日 平成24年8月29日(2012.8.29)

(24) 登録日 平成24年6月15日(2012.6.15)

(51) Int.Cl.

F I

D O 1 F 6/62 (2006.01)

D O 1 F 6/62 3 O 5 Z

D O 1 F 6/92 (2006.01)

D O 1 F 6/92 3 O 1 M

D O 1 F 6/62 Z B P

請求項の数 2 (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2007-89949(P2007-89949)
(22) 出願日 平成19年3月29日(2007.3.29)
(65) 公開番号 特開2008-248418(P2008-248418A)
(43) 公開日 平成20年10月16日(2008.10.16)
審査請求日 平成22年3月15日(2010.3.15)

(73) 特許権者 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(72) 発明者 川端 隼仁
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
東レ株式会社愛媛工場内
(72) 発明者 吉田 哲弘
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
東レ株式会社愛媛工場内
(72) 発明者 杉村 祥一
愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515番地
東レ株式会社愛媛工場内

審査官 横田 晃一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリ乳酸原綿

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

トウ状態で延伸した後に切断して得られ、粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の酸化チタン粒子を $0.5 \sim 3.0$ 重量%含有し、強度が $3.0 \sim 5.0 \text{ cN/dtex}$ であり、かつ繊維-繊維静摩擦係数が $0.2 \sim 0.35$ であるポリ乳酸短繊維からなる原綿であって、失透系の存在率が 10% 以下であることを特徴とするポリ乳酸原綿。

【請求項2】

紡績系用の原綿であることを特徴とする請求項1記載のポリ乳酸原綿。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、生分解性があり、かつ高強度を示しながら、繊維内に練り混まれた無機酸化物の効果により優れた品位もかねそろえたポリ乳酸短繊維からなる原綿に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、繊維や成型品の材料としてポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミドなどが用いられており、消費量は年々増加している。それに伴い、使用後の廃棄物の量も増加している。これら廃棄物は現在焼却あるいは埋め立てにより処理されるため、様々な環境問題や処分場確保などの問題が起こっており、新しい処理方法の開発が急務で

ある。

【 0 0 0 3 】

新しい処理方法の1つとして、リサイクル可能な樹脂を回収し、分別後再利用する方法がある。しかし、現実的には回収が困難の上、樹脂を分離するには高度な技術と高価な設備を必要とする。さらに、現行の技術では再利用回数にも限度があり、高々2～3回のリサイクルの後にはやはり焼却あるいは埋め立てにより処分されている。

【 0 0 0 4 】

そこで最近では地球環境保全の見地から、土中、水中に存在する微生物の作用により自然環境下で樹脂を分離させる種々の生分解性ポリマーが開発されている。そのなかでも、融点が高いことやハンドリングのしやすさからポリ乳酸が注目を集めている。

10

【 0 0 0 5 】

ポリ乳酸繊維の開発は農業資材や土木資材を始めとして衣料用途、インテリア用途、車両内装材用途、産業資材用途へと展開が広がっており、このような拡大の中でポリ乳酸繊維の強度、弾性率などの機械特性への要求が高まってきている。例えば、衣料用途においてポリ乳酸短繊維から紡績糸や織物を作製する時、短繊維の強度が原因の糸切れ・毛羽が多発し、安定的に効率よく生産することが出来ていないのが現状である。高強度化を図るには高倍率に延伸する必要があるが、ポリ乳酸繊維では、高倍率に延伸すると繊維が透明さを失う失透糸と呼ばれる延伸異常糸が発生する。この失透糸は正常な繊維に比べて強度が低いことが知られている。すなわち高強度のポリ乳酸繊維を得るために高倍率に延伸すると失透糸が混入してしまうため、高品位の高強度ポリ乳酸繊維を得ることは困難であった。

20

【 0 0 0 6 】

このような問題を解決するため、近年様々な試みが成されている。例えば、特許文献1および特許文献2では多段延伸によるマルチフィラメントの高強度化技術について開示されているが、これらは長繊維の製造工程に限定される技術であり、短繊維の製造においては十分な効果を得ることができない。また、特許文献3では延伸温度を高温化することで高品位・高強度のポリ乳酸繊維の製造技術について開示されているが、トウ状態で延伸される短繊維においてローラによる加熱は熱ムラが著しいため、一般的に液浴延伸が採用されている。従って、特許文献3記載の延伸温度を得るためには水ではなく、有機溶媒を使用する必要があるが、これは安全・環境・コストなど様々な面で問題が多い。

30

特許文献4では、延伸時に融点以上のスチームを吹き付ける方法が開示されているが、トウ状態で延伸する短繊維の製造方法では、スチームを吹き付けられたトウ表面とトウ内部との熱ムラが大きく糸切れや失透糸が逆に多発してしまう。以上のように、これら技術はフィラメント状で延伸を行う長繊維の製造技術を基本に設計されており、トウ状態で延伸を行う短繊維について同様の技術を適用しても高品位の高強度ポリ乳酸短繊維を得ることは不可能である。トウ状にて延伸する短繊維においては、繊維の絡まり・摩擦による延伸応力の集中などの要因が複合的に重なり合うことで失透糸が発生するが、これらに対する有効な対策が取られていないのが現状である。

【特許文献1】特開2000-248426号公報（特許請求の範囲）

【特許文献2】特開2005-113334号公報（特許請求の範囲）

40

【特許文献3】特開2000-136435号公報（特許請求の範囲）

【特許文献4】特開2003-138423号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

本発明の目的は、上述した問題点を解決し、従来技術では解決できなかった、毛羽・糸切れのない優れた品位と強度を共に有したポリ乳酸原綿を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、本発明に達した。

50

すなわち、本発明に係るポリ乳酸原綿は以下のとおりである。

(1) トウ状態で延伸した後に切断して得られ、粒径が $0.1 \sim 1.0 \mu\text{m}$ の酸化チタン粒子を $0.5 \sim 3.0$ 重量%含有し、強度が $3.0 \sim 5.0 \text{ cN/dtex}$ であり、かつ繊維-繊維静摩擦係数が $0.2 \sim 0.35$ であるポリ乳酸短繊維からなる原綿であって、失透糸の存在率が 10% 以下であることを特徴とするポリ乳酸原綿、

(2) 紡績糸用の原綿であることを特徴とする上記(1)記載のポリ乳酸原綿。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、生分解性がありかつ高強度を示しながら繊維内に練り混まれた無機酸化物の効果により毛羽・糸切れのない優れた品位もかね備えたポリ乳酸原綿を提供することができる。

10

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0011】

本発明でいうポリ乳酸とは、乳酸やラクチド等の乳酸のオリゴマーを重合したものをいい、L体あるいはD体の光学純度が 90% 以上であると、融点が高く好ましい。L体あるいはD体の光学純度はより好ましくは 97% 以上である。また、ポリ乳酸の性質を損なわない範囲で、乳酸以外の成分を共重合してよい。共重合する成分としては、ポリエチレングリコールなどのポリエーテル、ポリブチレンサクシネートやポリグリコール酸などの脂肪族ポリエステル、ポリエチレンイソフタレートなどの芳香族ポリエステル、およびヒドロキシカルボン酸、ラクトン、ジカルボン酸、ジオールなどのエステル結合形成性の単量体が挙げられる。

20

【0012】

本発明で用いられるポリ乳酸の製造方法は、特に限定されるものではない。具体的には、特開平6-65360号公報に開示されている製造方法がある。すなわち、乳酸を有機溶剤および触媒の存在下、そのまま脱水重合する直接脱水縮合法である。また、特開平7-173266号公報に開示されている少なくとも2種類のホモポリマーを重合触媒存在下、共重合ならびエステル交換反応させる方法がある。さらには、米国特許第2,703,316号明細書に開示されている方法がある。すなわち、乳酸をいったん脱水し、環状二量体とした後に、開環重合する間接重合法である。

30

【0013】

本発明に用いられるポリ乳酸は、融点が 130 以上であることが好ましい。融点が 130 より低い場合には、製糸時、特に紡糸時に単糸間の融着が著しく、更に延伸不良など発生するなど製品の品位が損なわれるおそれがある。融点は、好ましくは 150 以上であり、より好ましくは 160 以上である。

【0014】

本発明では、ポリ乳酸繊維の摩擦係数を低減させることが重要である。

【0015】

本発明者らは、ポリ乳酸繊維の延伸時に発生する失透糸の発生メカニズムを詳細に調査した結果、延伸時に過剰な応力がかかることで繊維構造が破壊され、繊維表面が凹凸化し、内部にもボイドが発生することにより、繊維が透明さを失う、すなわち失透化することがわかった。また、失透糸の強度低下もこの構造破壊が原因であることを見出した。従って、基本的に延伸応力を緩和させることで失透糸の発現を抑制でき、フィラメント状で延伸する長繊維では延伸応力を低減させる手法がいくつか提案されている。しかしながら、トウ状態で延伸を行う短繊維では、繊維の絡まり・摩擦による延伸応力の集中などの要因も考慮する必要があり、摩擦係数の低減が重要であることを突きとめた。

40

【0016】

摩擦係数を低減させる方法としては潤滑剤を利用することが好ましい。潤滑剤の付与方法としては、繊維への練り混みや、潤滑剤を液状にしてディッピングやシャワーによる表

50

面処理などを挙げることができるが、ディッピングならびシャワーでの処理はともに延伸前のトウの段階で処理する必要があり、潤滑剤がトウ表面のみにしか付着せずトウ内部まで処理できないという欠点があり、トウを形成しているすべての単糸に効率よく均一に処理を行うためには練り混み式が好ましい。

【0017】

また、上記潤滑剤として無機系ならび有機系の潤滑剤が挙げられるが、有機系の潤滑剤ではポリ乳酸と反応、または紡糸時に熱分解を起こし、紡糸性の悪化や発煙を伴うという欠点があるため、無機系の潤滑剤が適している。無機系潤滑剤でも、金属系のものは粒径や形状を揃えることが困難であり、繊維の紡糸性や品質への悪影響を与える。無機炭化物に関しては、一般に黒色固体であるものが多く、このため繊維も着色してしまい、用途が限定されてしまう。以上のこと、及び操業性・品質・コスト・ハンドリングの観点から酸化チタンを用いる。

10

【0018】

酸化チタンの練り混み方法は、特に限定されるものではない。例えばポリ乳酸と酸化チタンをそれぞれ別々に乾燥した後、混練機によりマスターチップを作製しておき、マスターチップとポリ乳酸チップとをチップブレンドして乾燥を行い、熔融紡糸してもよいし、熔融紡糸時に酸化チタンを直接添加してもよい。また、混練および熔融紡糸の際にはポリ乳酸の酸化分解を抑制するため、装置内を窒素でシールすることが好ましい。

【0019】

酸化チタンの練り混み量はポリ乳酸繊維全体の0.5～3.0重量%であることが必要である。好ましくは1.0～1.5重量%である。練り混み量が0.5重量%未満であると目的に対して十分な効果が現れず、3.0重量%を超えると顕著に紡糸性が悪化する。

20

【0020】

酸化チタンの粒径は0.1～1.0 μmが好ましく、より好ましくは0.3 μm～0.8 μmである。粒径が1.0 μmを越えると紡糸時のパック内圧上昇の誘発や短繊維の強度低下を引き起こす。また、粒径が0.1 μm未満であると熔融時に粒子が凝集し、巨大な塊となり、糸時のパック内圧上昇の誘発や短繊維の強度低下を引き起こす。

【0021】

本発明におけるポリ乳酸短繊維において、強度は3.0～5.0 cN/dtexである。好ましくは3.5～5.0 cN/dtexである。3.0 cN/dtex未満であると、強度が低いため、紡績工程において糸切れ・毛羽が多発し、安定した紡績糸の生産を行うことができない。5.0 cN/dtexを超えると、延伸時の失透糸・糸切れ多発し、安定した生産を行うことができない。

30

【0022】

また、本発明におけるポリ乳酸短繊維において、繊維-繊維静摩擦係数は0.2～0.35である。好ましくは0.2～0.25である。失透糸発生防止の点からは静摩擦係数が低ければ低いほど好ましいが、静摩擦係数が0.2未満であると短繊維の絡合性が悪化し、安定した品質の紡績糸を得られなくなる。

【0023】

また、本発明におけるポリ乳酸短繊維からなる原綿において、失透糸の存在率が10%以下であることが必要である。全く存在しない、即ち0であってもよい。好ましくは5%以下である。失透糸の存在率が10%を超えると、紡績工程において失透糸による糸切れ・毛羽が多発し安定した生産を行うことができない。失透糸の存在率は、後述する実施例における[失透糸の存在率]の(1)肉眼での確認により定義される。

40

【実施例】

【0024】

以下に実施例により本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれら具体例に限定されるものではない。

【0025】

[織度]

50

J I S L - 1 0 1 5 に示される方法により繊維 (d t e x) の測定を行った。

【 0 0 2 6 】

[強度]

J I S L - 1 0 1 5 に示される方法により強度 (c N / d t e x) の測定を行った。

【 0 0 2 7 】

[無機酸化物粒子径]

使用する酸化チタンを前処理として、金または銀にて蒸着する。作製したサンプルを S E M (トプコン株式会社製 A B T - 5 5) にて観察した。粒子を 1 0 0 個観察し、平均粒径を粒子径とした。

【 0 0 2 8 】

[失透系の存在率]

ポリ乳酸原綿において、短繊維が失透系に該当するか否かの判定は下記 (1) に示す肉眼による方法で確認した。なお、失透系は肉眼の他、下記 (2)、(3) に示すように実体顕微鏡、電子顕微鏡等でも観察可能である。

【 0 0 2 9 】

(1) 肉眼での確認

ポリ乳酸短繊維を同方向に重なり合わないよう黒色の画用紙上に置いて観察する。判断基準は短繊維の一部にでも失透があれば、失透系とする。水準に関しては、製造した原綿からランダムに 5 点の原綿サンプルを採取し、各点のサンプル内の 2 0 本の短繊維を確認する (5 点 × 2 0 本 = 1 0 0 水準)。

【 0 0 3 0 】

(2) 実体顕微鏡での確認

ポリ乳酸短繊維を同方向に重なり合わないよう試料台に置き、実体顕微鏡 (ニコン実体顕微鏡 H F X 型) を用いて観察する。それぞれの短繊維に対し、ランダムに 1 0 点観察を行い、失透 (白化) している領域があるか観察する。1 点でも失透部があれば失透系とする。尚、観察倍率は繊維の繊維度によって適時変更することができる。水準に関しては、製造した原綿からランダムに 5 点の原綿サンプルを採取し、各点のサンプル内の 2 0 本の短繊維を確認する (5 点 × 2 0 本 = 1 0 0 水準)。

【 0 0 3 1 】

(3) 電子顕微鏡での観察

ポリ乳酸短繊維を同方向に重なり合わないよう配置し、金または銀にて蒸着する。作製したサンプルを S E M (トプコン株式会社製 A B T - 5 5) にて観察した。それぞれの短繊維に対し、ランダムに 1 0 点観察を行い、繊維表面が凹凸状であれば失透領域であり、その短繊維は失透系と判断する。尚、観察倍率は繊維の繊維度によって適時変更することができる。水準に関しては、製造した原綿からランダムに 5 点の原綿サンプルを採取し、各点のサンプル内の 2 0 本の短繊維を確認する (5 点 × 2 0 本 = 1 0 0 水準)。

【 0 0 3 2 】

失透系の存在率 (%) = (失透系本数) / (全短繊維数 ; 1 0 0 本) × 1 0 0

【 0 0 3 3 】

[繊維 - 繊維静摩擦係数]

J I S L - 1 0 1 5 に示される方法により繊維 - 繊維静摩擦係数の測定を行った。

【 0 0 3 4 】

[紡糸性]

紡糸性は糸条集束のためのガイドでの糸切れならびローラ巻き付きの状態を目視にて確認した。

【 0 0 3 5 】

[延伸性]

延伸性は延伸にて糸切れする場合、糸切れ単糸がローラに巻き付くことから、ローラ巻き付きの状態を目視にて確認した。

【 0 0 3 6 】

10

20

30

40

50

(実施例 1)

融点 170 であるポリ乳酸チップ（ネイチャーワークス社；グレード 6201D）と無機酸化物粒子として粒子径 0.5 μm の酸化チタン粒子とを別々に乾燥し、90：10 の重量比になるように混合し、220 にて溶融混練ならびチップ化し、マスターチップを作製した。ポリ乳酸チップ 90 重量部と作製したマスターチップ 10 重量部（酸化チタン 1.0 重量部含有）とを混合し、エクストルーダー型紡糸機にて、紡糸温度 230 にて溶融紡糸し、この紡糸糸を冷却させ、油剤付与し、集束した後、1000 m/分で引き取り、未延伸糸を得た。油剤は、イソ C24 アルコール / チオジプロピオン酸エステル（40 重量％）、C11～15 アルコール AOA / チオジプロピオン酸エステル（30 重量％）、トリメチロールプロパン AOA ジステアレート（10 重量％）、C8 アルコール AOA（10 重量％）硬化ヒマシ油（7 重量％）、ステアリルアミン EO15（3 重量％）を鉱物油で 20％に希釈した非水系油剤を用いた。

得られた未延伸糸を集束して 80 k t e x のトウとし、90 の液浴中で 4.0 倍に延伸した後、スタッパーボックスで機械捲縮を付与し、145 × 10 分間熱処理後、油剤を繊維に対し 0.5 重量％になるようにスプレー方式にて付与し、51 mm に切断し、ポリ乳酸短繊維の原綿を得た。得られた繊維の物性を測定した結果を表 1 に示す。

【0037】

(実施例 2)

酸化チタンの含有量が 3.0 重量部となるように変更する以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸短繊維を得た。得られた繊維の物性を測定した結果を表 1 に示す。

【0038】

(比較例 1)

無機酸化物粒子を酸化アルミナに変更した以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸短繊維を得た。得られた繊維の物性を測定した結果を表 1 に示す。

【0039】

(比較例 2)

酸化チタンを添加しない以外は実施例 1 と同様にしてポリ乳酸短繊維を得た。得られた繊維の物性を測定した結果を表 1 に示す。

【0040】

(比較例 3)

酸化チタンの含有量が 0.2 重量部となるように変更する以外は、実施例 1 と同様にしてポリ乳酸短繊維を得た。得られた繊維の物性を測定した結果を表 1 に示す。

【0041】

【表 1】

表 1

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2	比較例 3
繊維度 [dtex]	6.6	6.6	6.6	6.6	6.6
強度 [cN/dtex]	3.6	3.3	3.4	3.4	3.2
無機酸化物粒子含有量[%]	1.0	3.0	1.0	0	0.2
失透率 [%]	3.6	1.2	4.2	17.8	14.3
摩擦係数 [—]	0.28	0.24	0.31	0.38	0.34
紡糸性 [—]	◎	◎	◎	◎	◎
延伸性 [—]	◎	◎	○ 糸切れ 有り	× 糸切れ 多発	○ 糸切れ 有り

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-226821(JP,A)
特開2004-084081(JP,A)
特開2004-204406(JP,A)
特開2001-348731(JP,A)
特開2006-193854(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

D01F 1/00 - 6/96、 9/00 - 9/04