



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202432610 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 16 日

(21) 申請案號：112145374 (22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 23 日
(51) Int. Cl. : C08B3/06 (2006.01) D01F2/28 (2006.01)
(30) 優先權：2022/11/24 日本 2022-187167
(71) 申請人：日商可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)
日本
日商大賽璐股份有限公司 (日本) DAICEL CORPORATION (JP)
日本
(72) 發明人：立花要 TACHIBANA, KANAME (JP)；登蘭 NOBORU, RAN (JP)；小泉聡
KOIZUMI, SATOSHI (JP)；遠藤了慶 ENDO, RYOKEI (JP)；山崎康平 YAMASAKI,
KOHEI (JP)；荻原剛之 OGIHARA, TAKAYUKI (JP)；楠本匡章 KUSUMOTO,
MASAAKI (JP)；樋口暁浩 HIGUCHI, AKIHIRO (JP)
(74) 代理人：林志剛
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 27 頁

(54) 名稱

乙酸纖維素纖維及乙酸纖維素纖維的製造方法

(57) 摘要

本發明提供乙酸纖維素纖維及其製造方法。前述乙酸纖維素纖維含有 10~35 重量%之己二酸酯系化合物，且纖維的結晶配向度為 0.010~0.260。乙酸纖維素纖維的製造方法具備將含有 10~35 重量%之己二酸酯系化合物的乙酸纖維素樹脂組成物以牽伸比(draft ratio)10~250 進行熔融紡絲之步驟，及任意之作為全延伸倍率為 2.0 倍以下的延伸步驟。

Provided are a cellulose acetate fiber and a method for producing the same. The cellulose acetate fiber containing 10 to 35% by weight of an adipic acid ester compound has a crystalline orientation of 0.010 to 0.260. The method for producing cellulose acetate fiber includes melt-spinning a cellulose acetate resin composition containing 10 to 35% by weight of an adipate ester compound at a draft ratio of 10 to 250, and optionally drawing the melt-spun fiber at a total drawing ratio of 2.0 times or less.

【發明摘要】

【中文發明名稱】

乙酸纖維素纖維及乙酸纖維素纖維的製造方法

【英文發明名稱】

CELLULOSE ACETATE FIBER AND METHOD FOR PRODUCING
CELLULOSE ACETATE FIBER

【中文】

本發明提供乙酸纖維素纖維及其製造方法。前述乙酸纖維素纖維含有10~35重量%之己二酸酯系化合物，且纖維的結晶配向度為0.010~0.260。乙酸纖維素纖維的製造方法具備將含有10~35重量%之己二酸酯系化合物的乙酸纖維素樹脂組成物以牽伸比(draft ratio)10~250進行熔融紡絲之步驟，及任意之作為全延伸倍率為2.0倍以下的延伸步驟。

【英文】

Provided are a cellulose acetate fiber and a method for producing the same. The cellulose acetate fiber containing 10 to 35% by weight of an adipic acid ester compound has a crystalline orientation of 0.010 to 0.260. The method for producing cellulose acetate fiber includes melt-spinning a cellulose acetate resin composition containing 10 to 35% by weight of an adipate ester compound at a draft ratio of 10 to 250, and optionally drawing the melt-spun fiber at a total drawing ratio of 2.0 times or less.

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

乙酸纖維素纖維及乙酸纖維素纖維的製造方法

【英文發明名稱】

CELLULOSE ACETATE FIBER AND METHOD FOR PRODUCING
CELLULOSE ACETATE FIBER

【技術領域】

【0001】本申請案主張2022年11月24日於日本提出申請之日本特願2022-187167之優先權，其全文藉由參考引用作為本申請案之一部分。

【0002】本發明有關顯示基於ISO14851之生物分解性之乙酸纖維素纖維及其製造方法。

【先前技術】

【0003】乙酸纖維素係以木材纖維或棉花等之植物的主成分的纖維素為原料，將纖維素中的醇性羥基予以乙醯化而得之半合成高分子。乙酸纖維素由於可以非可食部分的植物材料為原料，故係於SDGs(Sustainable Development Goals：可持續發展目標)中發揮非常重要角色之高分子材料。

【0004】又，近年於全球謀求環保塑膠製品之環境對應，對材料之生物分解性需求也不斷提高。例如，專利文

獻1(日本專利第6580348號公報)中，揭示含乙酸纖維素纖維之捲煙用濾嘴絲束，該乙酸纖維素纖維之平均取代度為1.4~1.85，平均聚合度為50~180，且單纖維丹尼爾為2~15丹尼爾。該文獻中，針對使用活性污泥之生物分解性試驗(MITI法)之生物分解性評價中，平均取代度低的乙酸纖維素纖維之生物分解性獲得提高。

【0005】又，專利文獻2(日本特開平9-291414號公報)中揭示生物分解性之乙酸纖維素系纖維，該纖維係將以乙酸纖維素、生物分解性聚合物及可塑劑作為主成分之生物分解性樹脂組成物熔融紡絲而成者。該文獻中，將熔融紡絲之長纖維藉由部分自我熔黏而熱壓著後，埋在野外土壤中25cm深，經過6個月後取出，根據形態變化、重量變化而評價生物分解性。

【0006】此外，專利文獻3(日本特開2003-82160號公報)中揭示藉由將以纖維素酯與聚乳酸作為主成分之熱塑化纖維素酯組成物予以熔融紡絲所得之纖維。該文獻中，主要著眼於進行熱塑化纖維素酯組成物之熔融紡絲，針對生物分解性並未進行具體評價。

【0007】另一方面，專利文獻4(國際公開第2022/085119號)中揭示乙醯基總取代度為1.75以上2.55以下，且2位之乙醯基取代度或3位之乙醯基取代度之至少一者為0.7以下之纖維素酯之海洋生物分解性良好，且記載熔融成形性優異而使用作為衣料用纖維。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0008】

[專利文獻1] 日本專利第6580348號公報

[專利文獻2] 日本特開平9-291414號公報

[專利文獻3] 日本特開2003-82160號公報

[專利文獻4] 國際公開第2022/085119號

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0009】一般塑膠材料之生物分解性大多藉由於土壤環境之生物分解性而評價，但與海洋環境相比，土壤環境由於藉由進行分解的微生物所產生的酵素量較多，故即使於土壤環境下或模擬土壤環境之MITI法(OECD TG 301C)顯示生物分解性，其結果亦無法作為在低酵素化之生物分解性加以利用。

【0010】專利文獻1中雖針對MITI法(OECD TG 301C)之生物分解性進行評價，但僅平均取代度為1.4~1.85之低範圍的乙酸纖維素纖維顯示效果。

專利文獻2中雖針對土壤中之生物分解性進行評價，但認為在酵素活性低的環境下，該等乙酸纖維素纖維的生物分解性會降低。

【0011】又，由於已知專利文獻3中使用之聚乳酸在堆肥之高溫高濕環境中雖會分解，但在通常之土壤環境或水環境中難以分解，故認為專利文獻3所得之以纖維素酯

與聚乳酸為主成分之熱塑化纖維素酯纖維於如專利文獻 1 及 2 般之土壤中，生物分解性畢竟亦不充分。

【0012】專利文獻 4 中，雖藉由將乙酸纖維素膜粉碎之試料投入海水中並測定投入後之二氧化碳產生量來掌握生物分解性，但關於對於纖維的生物分解性未進行具體檢討。

【0013】因此，謀求藉由在土壤環境下評價生物分解性之 MITI 法 (OECD TG 301C) 更為嚴格條件的 ISO14851 之評價方法中，顯示生物分解性之乙酸纖維素纖維。

【0014】本揭示之目的係解決上述課題者，可提供基於 ISO14851 之生物分解性良好的乙酸纖維素纖維。

[用以解決課題之手段]

【0015】本發明人等基於解決該問題之觀點進行檢討之結果，發現藉由對乙酸纖維素組合特定量之己二酸酯系化合物，進而控制含有己二酸酯系化合物之乙酸纖維素纖維的結晶配向度時，所得之纖維可提高基於 ISO14851 之生物分解性，因而完成本揭示。

【0016】亦即，本揭示係以下述態樣構成。

[態樣 1]

一種乙酸纖維素纖維，其含有 10~35 重量% (較佳 12~25 重量%，更佳 13~20 重量%) 之己二酸酯系化合物，且纖維的結晶配向度為 0.01~0.26 (較佳為 0.02~0.25，更佳為 0.04~

0.23，又更佳為0.050~0.220，特佳為0.06~0.20)。

[態樣 2]

如態樣 1 之乙酸纖維素纖維，其中乙酸纖維素之取代度平均取代度為2.0~2.6(較佳為2.1~2.5，更佳為2.3~2.5)。

[態樣 3]

如態樣 1 或 2 之乙酸纖維素纖維，其中乙酸纖維素之重量平均分子量 (Mw) 為 100000~1000000(較佳為 100000~500000，特佳為 100000 ~300000)。

[態樣 4]

如態樣 1 至 3 鍾任一態樣之乙酸纖維素纖維，其強度為 0.3cN/dtex 以上(較佳為 0.4cN/dtex 以上，更佳為 0.5cN/dtex 以上)。

[態樣 5]

一種乙酸纖維素纖維的製造方法，其具備將含有 10~35 重量%(較佳 12~25 重量%，更佳 13~20 重量%)之己二酸酯系化合物的乙酸纖維素樹脂組成物以牽伸比(draft ratio)10~250(較佳 10~200，更佳 15~150，又更佳為 20~120)進行熔融紡絲之步驟，及任意之作為全延伸倍率為 2 倍以下的延伸步驟。

[態樣 6]

如態樣 5 之乙酸纖維素纖維的製造方法，其係在 250~290℃ (較佳 255~280℃，更佳 260~270℃) 之紡絲溫度進行熔融紡絲。

又，本說明書中，表示範圍之「X~Y」意指「X 以上 Y 以下」。且，可將聚己二酸乙二酯自己二酸酯系化合物排除。

【0017】 於本說明書中使用時，單數形「一」及「該」除非內容另有明確說明，否則意圖包含含「至少一者」之複數形。於本說明書中使用時，用語「及/或」、「至少 1 者」及「1 個以上」包含相關列舉項目之任意及所有組合。

【0018】 又，申請專利範圍及/或說明書及/或圖示中揭示之至少 2 個構成要素的任意組合均包含於本發明。特別是，申請專利範圍中記載之請求向之 2 項以上的任意組合均包括於本發明。

[發明效果]

【0019】 本揭示之乙酸纖維素纖維藉由含有特定可塑劑並控制結晶配向度，而可提高基於 ISO14851 之生物分解性。

【實施方式】

(乙酸纖維素)

【0020】乙酸纖維素纖維之構成成分的乙酸纖維素係天然高分子之纖維素的葡萄糖環的2位、3位及6位之3個羥基(-OH)的至少1個被乙酸酯(-OCOCH₃)取代之半合成高分子。乙酸纖維素中作為源自植物之高分子材料，可以非可食部分的植物材料作為原料。

【0021】表示1個葡萄糖環中之羥基被乙酸酯取代之程度的取代度為1~3，其平均取代度只要在可形成纖維之範圍則未特別限制，但基於提高熔融紡絲性之觀點，可為例如2.0~2.6，較佳為2.1~2.5，更佳為2.3~2.5。平均取代度係藉由後述之實施例中記載之方法測定的值。

【0022】又，乙酸纖維素中，2位、3位及6位之取代度可為均一，亦可不均一。例如，於取代度均一時，2位、3位及6位之取代度均可超過0.70。另一方面，取代度不均一時，2位及3位之取代度之任一者可為0.70以下。

又，2位及3位之取代度之任一者為0.70以下的乙酸纖維素亦可參考木材學會雜誌，第60卷，第144-168頁(2014年)及Biomacromolecules, 13, 2195-2201(2012年)製造。

【0023】乙酸纖維素之重量平均分子量(Mw)可為例如100000~1000000，較佳為100000~500000，特佳為100000~300000。重量平均分子量係藉由後述實施例中記載之方法測定的值。

【0024】乙酸纖維素可藉由在硫酸等醃化觸媒存在下，使乙酸酐、冰醋酸等之醃化劑與溶解紙漿反應進行乙醃化而製造。

【0025】一般乙酸纖維素可例如自DAICEL股份有限公司作為L系列以商品名「L-20」、「L-30」、「L-50」及「L-70」等銷售。

【0026】

(己二酸酯系化合物)

乙酸纖維素纖維含有己二酸酯系化合物作為構成成分。作為己二酸酯舉例為己二酸酯與選自芳香族醇及脂肪族醇所成之群中之至少1種醇的酯。己二酸酯可單獨使用，亦可組合兩種以上使用。

【0027】作為己二酸與脂肪族醇之酯舉例為己二酸二丁酯、己二酸二辛酯、己二酸二甲氧基乙氧基乙酯、己二酸二丁氧基乙氧基乙酯等。

【0028】己二酸與芳香族醇之酯舉例為己二酸二苯酯、己二酸二苳酯、己二甲苯酯及己二酸二-二甲苯酯等。

【0029】作為己二酸與芳香族醇及脂肪族醇之混基酯，較佳為己二酸苳基烷基二甘醇酯，己二酸苳基烷基二甘醇酯可單獨使用，亦可使用包含己二酸苳基烷基二甘醇酯之己二酸與芳香族醇之酯及/或己二酸與脂肪族醇之酯的混合物。

【0030】使用含有己二酸苳基烷基二甘醇酯之混合物時，較佳使用己二酸苳基烷基二甘醇酯之含量為35重量%以上者。

【0031】己二酸苳基烷基二甘醇酯之烷基可為直鏈狀

或分支鏈狀均可，但較佳使用直鏈狀者。

【0032】烷基之碳數可為例如1~20，較佳為1~8，更佳為1~4。

特佳己二酸苄基烷基二甘醇酯係具有直鏈狀之碳數1~4之烷基的己二酸苄基甲基二甘醇酯、己二酸苄基乙基二甘醇酯、己二酸苄基正丙基二甘醇酯及己二酸苄基正丁基二甘醇酯。

【0033】基於纖維形成性及生物分解性之觀點，己二酸酯系化合物在纖維中含有10~35重量%，較佳含12~25重量%，更佳含13~20重量%。

【0034】己二酸酯系化合物係由大八化學工業(股)以商品名「DAIFATTY-101」等銷售。

【0035】

(乙酸纖維素纖維之製造方法)

乙酸纖維素纖維可藉由將含有10~35重量%之己二酸酯系化合物的乙酸纖維素樹脂組成物以特定牽伸比或延伸倍率予以紡絲而製造。

【0036】基於抑制纖維化時使用有機溶劑及減低環境負荷之觀點，紡絲較佳為熔融紡絲。以熔融紡絲，將含有10~35重量%，較佳12~25重量%，更佳13~20重量%之己二酸酯系化合物的乙酸纖維素樹脂組成物以牽伸比(拉取速度相對於吐出速度之比)10~250予以紡絲，可製造乙酸纖維素纖維。進而熔融紡絲所得之纖維就可製造具有不規則剖面之纖維及複合纖維之方面較為有利。

【0037】 熔融紡絲時，亦可將含有乙酸纖維素與己二酸酯系化合物的樹脂組成物造粒化並供給至熔融紡絲裝置。熔體紡絲時，可使用習知的熔融紡絲裝置。例如，以熔融擠出機將顆粒熔融混練，將熔融物引導到紡絲筒。然後，以齒輪泵稱量熔融亦，在特定之紡紗溫度下，自紡絲噴嘴吐出特定量，並以特定牽伸比拉取(或捲取)所得之紗線，可製造乙酸纖維素纖維。

【0038】 紡絲溫度例如可為 250~290℃，較佳為 255~280℃，更佳為 260~270℃。

自紡絲噴嘴之吐出速度可根據紡絲溫度適當設定，吐出速度為例如 10~40m/分鐘，較佳為 12~30m/分鐘，更佳為 15~25m/分鐘。

【0039】 吐出之紗線較佳根據吐出速度調節拉取速度，基於生物分解性與纖維強度之觀點，將牽伸比調整至適當範圍，藉由將牽伸比 10~250，較佳 10~200，更佳 15~1500，又更佳 20~120 進行拉取，可控制經紡絲之乙酸纖維素纖維之結晶配向度。

【0040】 又所得之乙酸纖維素纖維若結晶配向度在本揭示規定之範圍內，則可任意進行延伸(較佳為乾熱延伸)。基於生物分解性之觀點，延伸倍率較低較佳，進行延伸時之全延伸倍率可為 2.0 倍以下，較佳為 1.5 倍以下，更佳為 1.3 倍以下，又更佳為 1.1 倍以下，但特佳為未延伸。又全延伸倍率於以一階段進行延伸時意指該延伸倍率，以多階段進行延伸時，意指將各階段的延伸倍率相乘

後之值所表示之倍率。

【0041】

(乙酸纖維素纖維)

乙酸纖維素纖維之結晶體配向度為0.010~0.260，較佳為0.020~0.250，更佳為0.040~0.230，又更佳為0.050~0.220，特佳為0.060~0.200。藉由具有此等結晶配向度，即使在ISO14851之低酵素下，亦可具有優異之生物分解性。此處結晶配向度係藉由後述實施例中記載之方法測定的值。

【0042】 乙酸纖維素纖維，作為對於2mm之切斷紗之ISO14851的生物分解，例如，3天後之生物分解度為4.0%以上，較佳為5.0%以上，更佳為7.0%以上，又更佳為9.0%以上。此處ISO14851之生物分解度係藉由後述實施例中記載之方法測定的值。

【0043】 基於生物分解性之觀點，乙酸纖維素纖維的結晶化度可為例如30%以下，較佳為28%以下，更佳為25%以下。結晶化度之下限未特別限制，但基於纖維強度之觀點，可為1%以上，較佳為2%以上，更佳為3%以上。又結晶化度可使用照射X射線所得之廣角X射線散射分佈，由結晶峰面積與非晶峰面積之比算出。

【0044】 乙酸纖維素纖維之斷裂強度(以下亦稱為纖維強度)可為例如0.3cN/dtex以上，較佳為0.4cN/dtex以上，更佳為0.5cN/dtex以上。纖維強度之上限未特別限制，但可為2.0cN/dtex以下。又纖維強度係藉由後述實施

例中記載之方法測定的值。

【0045】乙酸纖維素纖維可根據用途等適當調整纖維根數，可為單纖維亦可為多纖維。於多纖維之情況下，纖維根數例如可為5~3000根，較佳為10~2000根，更佳為30~1500根，又更佳為50~500根。

【0046】根據目的用途，可具有各種單絲纖度(單纖維之纖度)。乙酸纖維素纖維可為單纖維，亦可為多纖維。乙酸纖維素纖維之單絲纖度可為例如0.05~100dtex，較佳為0.1~50dtex，更佳為0.5~30dtex，又更佳為1~30dtex。此處纖度係參照JIS L 1013：2010測定的值。

【0047】乙酸纖維素纖維之總纖度可根據用途等適當調整，例如可為1~10000dtex，較佳為10~5000dtex，更佳為50~3000dtex，又更佳為100~1500dtex。

【0048】乙酸纖維素纖維，取決於乙酸纖維素纖維之形狀，可為連續纖維，亦可為非連續纖維。乙酸纖維素纖維可為捲縮纖維，亦可為非捲縮纖維。乙酸纖維素纖維為不織布時，則根據不織布之種類將其切斷為適宜長度。又所謂非連續纖維意指纖維長度為100mm以下的纖維，連續纖維意指非連續纖維以外的纖維。

【0049】又，纖維剖面除了圓形、橢圓形、眉形等之圓形剖面以外，亦可具有三角形、四角形、星形、X形等之多角形狀、三葉草之葉狀、S字狀等之曲線形狀等之各種不規則剖面。此外，乙酸纖維素纖維亦可作為芯鞘型纖維、海島型纖維、並排型纖維等之複合纖維之一部分使

用。

【0050】於不損及生物分解性之範圍內，乙酸纖維素纖維亦可為與其他聚合物(例如各種生物分解性聚合物)組合之複合纖維(例如，芯鞘纖維、海島纖維、並排纖維、分割型纖維)等，但基於控制纖維之結晶配向度之觀點，較佳為非複合纖維。

【0051】在不損及本揭示之效果的範圍內，乙酸纖維素纖維中亦可含有抗氧化劑、熱安定劑、可塑劑、抗靜電劑、自由基抑制劑、消光劑、紫外線吸收劑、難燃劑、染料、顏料、其他聚合物等。本揭示中，根據需要可添加潤滑劑。潤滑劑係提高樹脂之流動性者。潤滑劑分為兩類。一種稱為內部潤滑劑，故可很好地解入樹脂中，減少高分子間之摩擦，提高流動性。另一種稱為外部潤滑劑，對高分子之溶入較少，於金屬表面與樹脂間形成潤滑層，提高流動性。本揭示中，可含有內部潤滑劑與外部潤滑劑之任一者。又，根據潤滑劑而異，亦有具有兩者效果的潤滑劑。即使乙酸纖維素之熔融黏度高，亦可藉由添加潤滑劑提高模具與模嘴之滑動度而調節流動性。潤滑劑有對乙酸纖維素分子與金屬各具有親和性之兩部位之低分子化合物。此等低分子化合物有容易移行至高分子與金屬之界面，由於為低分子量而黏度低，故少量添加即可獲得潤滑性者。烴系、矽氧系、高級醇系、高級脂肪酸系及該等化合物中，有具有此種作用者。本揭示中，可於已知的潤滑劑中，根據需要而使用。

【0052】乙酸纖維素纖維只要不損及本揭示之效果，則亦可進而與其他纖維為組合。例如乙酸纖維素纖維可為與其他纖維為組合之混織系或布類。

【0053】本揭示之乙酸纖維素纖維可使用於可利用生物分解性之各種領域，可有效地使用於包含農業材料、林業材料、漁業材料、土木工程材料、衣料纖維、生活材料、衛生材料、醫療材料等之多種用途。

[實施例]

【0054】以下，藉由實施例更詳細說明本揭示，但本揭示絕不局限於本實施例。又以下實施例中，各種物性係顯示藉由下述方法測定者。

【0055】

[重量平均分子量]

重量平均分子量 M_w 可藉由 GPC 於以下條件進行 GPC 分析而決定。

溶劑：NMP

測定用管柱：安捷倫技術(股)製 PolyPore (7.8mm ϕ × 30cm) 2根，附防護管柱

流速：0.5ml/min

管柱溫度：55°C

試料濃度：0.5wt%

注入量：50 μ l

檢測：RI

標準物質：聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)(分子量 675,500，分子量 504,500，分子量 223,900，分子量 66,650，分子量 26,550，分子量 6,140，分子量 1,780)

【0056】

[乙酸纖維素之平均取代度]

乙酸纖維素之葡萄糖環之2位、3位及6位之各乙醯取代度可依據手塚(手塚, *Carbonydr. Res.* 273, 83(1995))之方法以NMR法測定。亦即，將乙酸纖維素試料之游離羥基在吡啶中以丙酸酐予以丙醯化。將所得試料溶解在氘化氯仿中，測定 ^{13}C -NMR圖譜。乙醯基之碳信號自高磁場起以2位、3位、6位依序出現於在169~171ppm區域，丙醯基之羰基碳信號以相同順序出現在172~174ppm區域。基於於各所對應之位置的乙醯基與丙醯基的存在比(換言之各信號的面積比)，可求出原始乙酸纖維素中之葡萄糖環的2位、3位及6位的各乙醯基取代度。又乙醯基取代度除了 ^{13}C -NMR以外，亦可以 ^1H -NMR進行分析。

本揭示中之乙醯基總取代度係以前述測定方法求出之乙酸纖維素之葡萄糖環之2位、3位及6位之各乙醯基取代度的總和。

【0057】

[結晶配向度]

結晶配向度係使用下述測定條件下照射X射線所得之廣角X射線散射分佈，由下述式(1)、(2)算出。

<測定條件>

機種：Bruker D8 Discover I μ S

X射線源：Cu

準直器直徑：0.5mm

電壓：50kV

電流：1mA

檢測器：2次元PSPC・VANTEC-500

曝光時間：10分鐘/1幀

【0058】

[數1]

$$f = (3 \langle \cos^2 \theta \rangle - 1) / 2 \quad (1)$$

$$\langle \cos^2 \theta \rangle = \frac{\sum_{i=0}^{i=90} I_i \cdot \cos^2 \theta_i \cdot \sin \theta_i}{\sum_{i=0}^{i=90} I_i \cdot \sin \theta_i} \quad (2)$$

統計的平均值

【0059】式(1)及(2)中，f係結晶配向度，I_i係方位角 θ_i 時之峰強度。 $\langle \cos^2 \theta \rangle$ 係所有分子之配向狀態的平均值，無配向時f=0，完全配向時f=1。積分範圍i係方位角0~90度。

【0060】

[斷裂強度(cN/dtex)]

使用精密萬能試驗機(島津製作所(股)製「Autograph AGS-D型」)進行斷裂強度之測定。採取寬50 mm，長200mm的試驗片，將夾取部分間的距離設為100mm後，以夾取部分固定各試驗片之端部，以100mm/min的速度拉伸直至斷裂，將斷裂時之試驗力的平均值設為斷裂強力，將

斷裂強力除以纖維度之值設為斷裂強度。

【0061】

[ISO14851之生物分解性]

依據ISO14851：2019中記載之生物分解性評價方法，將切成2mm長的纖維以成為100mg/L之方式添加於以100mg/L之濃度含有岡山縣倉敷市污水處理廠之活性污泥的標準試驗培養液300mL中。將其於 $25\pm 1^{\circ}\text{C}$ 下培養，使用BOD計(WTW公司製「Oxityp」)測定生物分解所消耗之氧氣量，並基於該值與理論需氧量(ThOD)的比求出生物分解度，由以下基準判斷生物分解性。

◎：3天後之生物分解度為5.0%以上

○：3天後之生物分解度為4.0%以上且未達5.0%

x：3天後之生物分解度未達4.0%

【0062】

[實施例1]

將 α 纖維素含量為98.4wt%之闊葉樹水解前牛皮紙漿以圓盤精煉機粉碎成綿狀。對100重量份的解碎紙漿(含水率8%)噴霧26.8重量份的乙酸，攪拌均勻後，靜置60小時作為前處理而活化。將活化紙漿添加於由323重量份乙酸、245重量份乙酸酐、13.1重量份硫酸所成之混合物中，用40分鐘調整至 $5\sim 40^{\circ}\text{C}$ 之最高溫度，乙酸化90分鐘。歷時3分鐘添加中和劑(24%乙酸鎂水溶液)，使硫酸量(老化硫酸量)調整至2.5重量份。此外，將反應浴升溫至 75°C 後，添加水，將反應浴水分(老化水分)設為濃度為52mol%。隨

後，在85℃進行老化，以乙酸鎂中和硫酸停止老化，獲得含有乙酸纖維素之反應混合物。於所得之反應混合物中添加稀乙酸水溶液，分離乙酸纖維素後，水洗、乾燥、以氫氧化鈣安定化，獲得乙醯基取代度2.4、重量平均分子量18萬之乙酸纖維素。將所得之乙酸纖維素80重量%與己二酸酯系化合物(大八化學工業(股)製，「DAIFATTY-101」)20重量%添加於亨歇爾混合器內，以混合器內之摩擦熱攪拌混合以成為70℃以上。隨後，供給至雙螺桿擠出機(料筒溫度：200℃，模具溫度：210℃)，擠出並顆粒化。

將所得之顆粒狀乙酸纖維素組成物藉由熔融紡絲機在紡絲溫度260℃下，吐出速度400m/min自圓孔噴嘴中吐出後，以牽伸比31捲取，獲得500dtex/24纖維之多纖維。所得纖維3天後之生物分解度為11.3%。

【0063】

[實施例2]

除了將己二酸酯系化合物之量設為13重量%，將紡絲溫度設為250℃以外，與實施例1同樣製作乙酸纖維素纖維。針對所得之乙酸纖維素纖維進行評價，結果示於表1。所得纖維3天後之生物分解度為7.2%。

【0064】

[實施例3]

除了將己二酸酯系化合物之量設為30重量%，將紡絲溫度設為270℃以外，與實施例1同樣製作乙酸纖維素纖維。針對所得之乙酸纖維素纖維進行評價，結果示於表

1。關於實施例3，由於結晶配向度存在於實施例1及4之間，故預測亦具有與實施例1及4同樣優異之之生物分解性。

【0065】

[實施例4]

除了將紡絲溫度設為270℃，將牽伸比設為118倍以外，與實施例1同樣製作乙酸纖維素纖維。針對所得之乙酸纖維素纖維進行評價，結果示於表1。所得纖維3天後之生物分解度為9.0%。

【0066】

[實施例5]

對實施例1所得之纖維於180℃以全延伸倍率成為1.2倍之方式實施乾熱延伸，製作乙酸纖維素纖維。針對所得之乙酸纖維素纖維進行評價，結果示於表1。所得纖維3天後之生物分解度為10.8%。

【0067】

[實施例6]

除了將牽伸比設為247倍以外，與實施例2同樣製作乙酸纖維素纖維。針對所得之乙酸纖維素纖維進行評價，結果示於表1。所得纖維3天後之生物分解度為4.8%。

【0068】

[比較例1]

除了將己二酸酯系化合物之量設為3重量%，將紡絲溫度設為270℃以外，與實施例1同樣嘗試製作乙酸纖維素

纖維，但由於乙酸纖維素纖維樹脂組成物於紡絲溫度下未顯示流動性，故無法紡絲。

【0069】

[比較例2]

除了將己二酸酯系化合物之量設為50重量%，將紡絲溫度設為204℃以外，與實施例1同樣嘗試製作乙酸纖維素纖維，但吐出後之紗線強度低，故無法捲取。

【0070】

[比較例3]

將乙醯基取代度2.4、重量平均分子量18萬之乙酸纖維素添加於DMSO中，在90℃攪拌溶解5小時，獲得聚合物濃度為24重量%之紡絲原液。將該紡絲原液通過孔數80、孔徑0.12mm ϕ 之噴嘴，並使用水作為固化液，在10℃的固化浴中進行乾溼式紡絲，以20℃的水浴實施1.5倍之濕延伸。接著，以水萃取紗線中之DMSO，對紗線賦予紡絲油劑，並在120℃下乾燥。隨後，將所得之乙酸纖維素纖維於220℃以全延伸倍率成為3.0倍之方式實施乾熱延伸。所得纖維3天後之生物分解度為3.1%。

【0071】

[比較例4]

除了將牽伸比設為300倍以外與實施例2同樣嘗試製作乙酸纖維素纖維，但由於捲取速度過快，於吐出後捲取紗線時不斷出現斷紗，無法獲得纖維。

【0072】

[比較例 5]

對實施例 1 所得之纖維於 220℃ 以全延伸倍率成為 2.5 倍之方式實施乾熱延伸，製作乙酸纖維素纖維。針對所得乙酸纖維素纖維進行評價，結果示於表 1。

【 0073 】

[表1]

	紡絲法	牽伸比 (倍)	全延伸倍率 (倍)	己二酸酯 系化合物 (重量%)	紡絲溫度 (°C)	平均取代度	重量平均 分子量	強度 (cN/dtex)	結晶配向度	生物分解性
實施例 1	熔融	31	-	20	260	2.4	18×10^4	0.66	0.110	◎
實施例 2	熔融	31	-	13	250	2.4	18×10^4	0.68	0.115	◎
實施例 3	熔融	31	-	30	270	2.4	18×10^4	0.42	0.149	◎
實施例 4	熔融	118	-	20	270	2.4	18×10^4	0.99	0.180	◎
實施例 5	熔融	31	1.2	20	260	2.4	18×10^4	0.90	0.192	◎
實施例 6	熔融	247	-	13	250	2.4	18×10^4	0.94	0.232	○
比較例 1	熔融	31	-	3	270	2.4	18×10^4	由於無流動性故無法紡絲		
比較例 2	熔融	31	-	50	204	2.4	18×10^4	由於強度為0.1cN/dtex以下故無法捲取		
比較例 3	濕式	-	3.0	-	-	2.4	18×10^4	1.8	0.604	x
比較例 4	熔融	300	-	13	250	2.4	18×10^4	無法以高牽伸比進行紡絲		
比較例 5	熔融	31	2.5	20	260	2.4	18×10^4	1.07	0.270	x

【0074】如表1所示，實施例1~6之結晶配向度均為0.010~0.260之範圍，該等實施例之基於ISO14851的生物

分解性良好，儘管在25°C左右之低酵素環境下，在短時間內仍可迅速進行生物分解。此外，於ISO14851中，於海洋中之生物分解性中採用之低溫度(25°C左右)下可確認生物分解性，故在低溫且低酵素環境下顯示迅速生物分解性之該等實施例預測在海洋中亦具有優異的生物分解性。且，比較乙酸纖維素與己二酸酯系化合物的比例相同之實施例2與實施例6時，藉由提高紡絲時之牽伸比，可提高纖維強度。

【0075】另一方面，結晶配向度為0.604及0.270之比較例3及5，基於ISO14851的生物分解性並不良好。

【0076】又，進行熔融紡絲時，熔融紡絲性根據可塑劑之量而異，可塑劑之量為3重量%的比較例1中，即使提高紡絲溫度，樹脂組成物亦未顯示流動性，其結果，樹脂組成物無法進行熔融紡絲。

【0077】可塑劑之量為50重量%之比較例2，雖嘗試紡絲，但由於強度低故不斷出現斷紗，無法捲取移動紗線。

【0078】即使可塑劑之量與實施例1相同，在比較例4中，若牽伸比變高則仍然不斷發生斷紗，無法捲取移動紗線。

[產業上之可利用性]

【0079】本揭示之乙酸纖維素纖維由於具有優異的生物分解性，故可較佳地使用於包含農業材料、林業材料、

漁業材料、土木材料、衣料纖維、生活材料、衛生材料、醫療材料等之多種用途。

【0080】如以上，雖說明本揭示之較佳實施形態，但若為本領域技術人員，則閱讀本說明書，在自然理解之範圍內很容易地推想到各種變更及修正。因此，該等變更及修正應被解釋為由申請專利範圍所決定之發明範圍內。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種乙酸纖維素纖維，其含有10~35重量%之己二酸酯系化合物，且纖維的結晶配向度為0.010~0.260。

【請求項2】如請求項1之乙酸纖維素纖維，其中乙酸纖維素之取代度平均取代度為2.0~2.6。

【請求項3】如請求項1或2之乙酸纖維素纖維，其中乙酸纖維素之重量平均分子量(Mw)為100000~1000000。

【請求項4】如請求項1或2之乙酸纖維素纖維，其強度為0.3cN/dtex以上。

【請求項5】如請求項3之乙酸纖維素纖維，其強度為0.3cN/dtex以上。

【請求項6】一種乙酸纖維素纖維的製造方法，其具備將含有10~35重量%之己二酸酯系化合物的乙酸纖維素樹脂組成物以牽伸比(draft ratio)10~250進行熔融紡絲之步驟，及任意之作為全延伸倍率為2.0倍以下的延伸步驟。

【請求項7】如請求項5之乙酸纖維素纖維的製造方法，其係在250~290℃之紡絲溫度進行熔融紡絲。