(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 101679732 B
(45)授权公告日 2012.08.08

(21)申请号 200880018027.6

(22)申请日 2008.03.27

(30)优先权数据
093077/2007 2007.03.30 JP
092153/2007 2007.03.30 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2009.11.30

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2008/056629 2008.03.27

(87)PCT申请的公布数据
WO2008/123565 JA 2008.10.16

(73)专利权人 帝人株式会社
地址 日本大阪府

(72)发明人 铃木启高 池龟绿

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001
代理人 熊玉兰 孙秀武

(51)Int.Cl.
C08L 67/04(2006.01)
C08G 63/06(2006.01)
D01F 6/62(2006.01)
C08L 101/16(2006.01)

(56)对比文件
WO 2008/018474 A1,2008.02.14, 实施例1-4.
WO 2007/083780 A1,2007.07.26, 实施例1-15.
JP 特开2004-26876 A,2004.01.29, 实施例1-13.
JP 特开2002-356543 A,2002.12.13, 实施例1-7.
CN 1051367 A,1991.05.15, 实施例1-45.
WO 2006/009285 A1,2006.01.26, 实施例1-18.

审查员 李洁

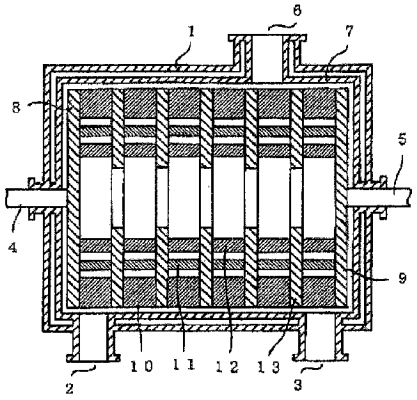
权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图 1 页

(54)发明名称

聚乳酸组合物及由其形成的纤维

(57)摘要

L-乳酸单元和D-乳酸单元之比(L/D)为30/70～70/30,重均分子量(Mw)为10万～30万,立体络合物晶体含量(S)为80%以上,立体络合物晶体熔点(Tm)为200℃以上,无规化率(R)为0.001%以上且小于2.5%的聚乳酸组合物及由其形成的纤维。



CN 101679732 B

1. 聚乳酸组合物，其特征在于，

(i)L- 乳酸单元和 D- 乳酸单元之比 L/D 为 30/70 ～ 70/30，

(ii) 重均分子量 Mw 为 10 万～ 30 万，

(iii) 立体络合物晶体含量 S 为 80％以上，

(iv) 立体络合物晶体熔点 Tm 为 200℃以上，

(v) 无规化率 R 为 0.001％以上且小于 2.5％；

其中，立体络合物晶体含量 S 是下式表示的值：

$S = \{\Delta Hb/(\Delta Ha+\Delta Hb)\}\times 100(\%)$

式中，ΔHa 与 ΔHb 分别是在差示扫描量热计 DSC 的升温过程中，在 150℃以上且小于 190℃出现的晶体熔点的熔化焓 ΔHa 与在 190℃以上且小于 250℃出现的晶体熔点的熔化焓 ΔHb；

无规化率 R 是下式表示的数值：

$R = \{1-(P1/P2)\}\times 100(\%)$

式中，P1、P2 分别为聚乳酸组合物的 10 重量％氘代氯仿 /1,1,1,2,2,2- 六氟 -2- 丙醇 = 9/1 混合溶液中测定的同核去偶 ^{1}H-NMR 中，化学位移 5.175ppm 的 III 四单元组峰的积分强度，与化学位移 5.250 ～ 5.150ppm 中出现的次甲基质子峰的四单元组 SIS、SII、IIS、III、ISI 总积分强度，其中四单元组的 S 是指间同立构二单元组，I 是指全同立构二单元组。

2. 权利要求 1 所述的聚乳酸组合物，其中，无规化率 R 为 0.001 ～ 2％。

3. 权利要求 1 所述的聚乳酸组合物，其中，无规化率 R 为 0.001 ～ 1％。

4. 权利要求 1 所述的聚乳酸组合物，其中，重均分子量 Mw 为 15 ～ 30 万。

5. 权利要求 1 所述的聚乳酸组合物，其中，L- 丙交酯和 D- 丙交酯的总含量为 100 ～ 10000ppm。

6. 权利要求 1 所述的聚乳酸组合物的制造方法，其特征在于，该方法包括：

(1) 将乳酸 A 或丙交酯 A 聚合得到预聚物的工序，

(2) 将预聚物中的残留丙交酯除去的工序，

(3) 在预聚物的存在下，将乳酸 B 或丙交酯 B 聚合得到聚乳酸组合物的工序，和

(4) 将聚乳酸组合物中的残留丙交酯除去的工序，

其中，构成乳酸 A 或丙交酯 A 的乳酸单元与构成丙交酯 B 的乳酸单元是旋光对映体，

使用具有下述 (a) ～ (e) 的圆筒状无轴笼型反应装置进行工序 (2) ～ (4)，

(a) 位于两端部近旁的反应物质的入口与出口，

(b) 分别对置设置在反应装置内部的两端的旋转自由的端部圆板，

(c) 配置在端部圆板间、在其中央部具有开口的开口圆板，

(d) 架设在端部圆板与开口圆板之间、以及开口圆板彼此之间、同时沿无轴笼型反应装置的长度方向与反应装置的内周壁面密接或近接设置的搅拌桨叶，和

(e) 在搅拌桨叶向着反应装置内部的延长线上设置的自由表面形成部件，

在 180℃～ 260℃、1KPa ～ 13.3KPa 下进行工序 (2) 和 (4)，在 190℃～ 280℃进行工序 (3)10 分钟～ 10 小时。

7. 权利要求 6 所述的聚乳酸组合物的制造方法，其中，预聚物的反应性末端基团为羟基和或羧基，重均分子量为 3 万～ 20 万，L- 乳酸和 D- 乳酸的总含量为 500ppm 以下，L- 丙

交酯和 D- 丙交酯的总含量为 1 ～ 10000ppm。

8. 权利要求 6 所述的聚乳酸组合物的制造方法，其中，工序 (1) 是通过乳酸的直接缩聚或丙交酯的熔融开环聚合得到预聚物的工序。

9. 成型品，其由权利要求 1 ～ 5 中任一项所述的聚乳酸组合物形成。

10. 权利要求 9 所述的成型品，其中，成型品选自膜、片材、纤维。

11. 聚乳酸纤维，其包含权利要求 1 所述的聚乳酸组合物，在差示扫描量热计 DSC 测定中仅显示来自立体络合物晶体的单一熔融峰，熔化热为 40 ～ 80J/g，熔融峰温度为 195℃以上，且满足下述条件：

1) 按纤维长度 1000m 换算的绒毛数小于 10，

2) 满足 175℃耐熨烫性，

3) 强度为 3.5cN/dTex 以上、伸长率为 25 ～ 50％，

4) 通过广角 X 射线衍射法 XRD 测得的立体络合物结晶比率 Cr 为 90％以上，

其中，立体络合物结晶比率 Cr 为：

$$Cr\ 率\ (\%) = \Sigma I_{SCi} / (\Sigma I_{SCi} + I_{HM}) \times 100 \qquad (1)$$

式中，$\Sigma I_{SCi} = I_{SC1} + I_{SC2} + I_{SC3}$，$I_{SCi}$ 分别表示 $2\theta = 12.0°$、$20.7°$、$24.0°$ 附近的各衍射峰的积分强度，其中 $i = 1 \sim 3$，I_{HM} 表示来自聚乳酸均质晶体的衍射峰的积分强度。

12. 权利要求 11 所述的聚乳酸纤维，其由权利要求 1 所述的聚乳酸组合物熔融纺丝得到，立体络合物晶体含量 S 为 90％以上，XRD 测得的立体络合物结晶比率 Cr 实质上为 0。

13. 权利要求 12 所述的聚乳酸纤维，其中，立体络合物晶体含量 S 实质上为 100％，XRD 测得的立体络合物结晶比率 Cr 实质上为 0。

14. 权利要求 11 所述的聚乳酸纤维，其中，所含金属元素的总量为 100ppm 以下。

15. 纤维制品，其含有权利要求 11 ～ 14 中任一项所述的聚乳酸纤维。

16. 权利要求 12 所述的聚乳酸纤维的制造方法，其中，在将权利要求 1 所述的聚乳酸组合物熔融纺丝时，将喷丝头温度设定在 220 ～ 290℃的温度下，用 40℃以下的冷风进行急冷，以使喷丝头下 3m 处的丝条温度达到结晶温度以下，以 300 ～ 5000m/ 分钟的纺丝速度进行纺丝，得到未拉伸丝。

17. 权利要求 11 所述的聚乳酸纤维的制造方法，其中，将权利要求 16 所述的未拉伸丝在聚乳酸的玻璃化转变温度～ 170℃的温度范围内拉伸 3 倍～ 10 倍后，在 170℃～ 220℃的温度范围内进行热定形，得到拉伸丝。

聚乳酸组合物及由其形成的纤维

技术领域

[0001] 本发明涉及耐热性优异、高度形成了立体络合物晶体（stereocomplexcrystal）的聚乳酸组合物及其制造方法。更具体而言，本发明涉及即便重复进行熔融与结晶，也只是立体络合物晶体复原的聚乳酸组合物及其制造方法。

[0002] 进一步地，本发明涉及具有实用的强度及耐热性、绒毛数少而适合于后加工或纤维制品制造、并且在经济上有利的聚乳酸纤维及其制造方法。

背景技术

[0003] 由于全球变暖等环境问题、对石油枯竭的担心或产油国的供给状况等，导致石油价格高涨，因此必须开发非石油系树脂。其中，聚乳酸不仅具有成为石油系树脂替代品的可能性，还存在透明性或低折射率等光学特性方面的特征，期待利用其这些性质的用途开发。

[0004] 但是，聚乳酸通常熔点低，为160℃左右，具有熔融或变形等耐热性方面的问题。进一步地，由于生物降解性或湿热环境下的老化以较快的速度进行，故存在物性的稳定性问题，因而具有用途受限的缺点。

[0005] 另一方面，已知通过将由L-乳酸单元形成的聚L-乳酸和由D-乳酸单元形成的聚D-乳酸在溶液或熔融状态下进行混合，可以得到具有立体络合物晶体的聚乳酸（专利文献1及非专利文献1）。发现该立体络合物聚乳酸的晶体熔融温度为200～230℃，与聚L-乳酸或聚D-乳酸相比为高熔点，显示高结晶性这一很有意思的现象。

[0006] 通过使用立体络合物聚乳酸，使得树脂在高温加工或耐热用途等方面的使用成为可能，进而，生物降解性或湿热环境下的老化的改良、或发挥其透明性的光学用膜、包装用膜等高透明膜的长寿命化等受到期待。

[0007] 然而，立体络合物聚乳酸通常并不显示立体络合物聚乳酸的单一结晶，而是聚L-乳酸及聚D-乳酸单独的均质晶体（homocrystal）部分与立体络合物晶体）部分的混合组合物，在DSC测定中通常测到下述2个峰，即与均质晶体的熔融对应的190℃以下的低熔点晶体熔融峰、和与立体络合物晶体的熔融对应的190℃以上的高熔点晶体熔融峰。特别是在高分子量区域内，无法通过熔融混炼得到立体络合物聚乳酸。

[0008] 即，立体络合物聚乳酸中由于共存有立体络合物晶体与均质晶体，因而存在难以充分发挥立体络合物聚乳酸本来的耐热性的问题。对于该问题，提出了应用磷酸酯金属盐等结晶成核剂，并提出了不含均质晶体、只含晶体熔点为200℃以上的立体络合物晶体的耐热性组合物及成型品（专利文献2）。但是应用该物质时，产生熔融时聚乳酸的重均分子量(Mw)降低的新问题，期待解决该问题。

[0009] 另外，专利文献3中教导了链段数为3以上的多嵌段共聚物的制造方法，该共聚物包含Mw小于10万的链长较短的聚L-乳酸与聚D-乳酸。认为该共聚物为只含立体络合物晶体的立体络合物聚乳酸。然而，该方法由于在每次增大共聚物的嵌段数时要除去单体，因而必须反复实施繁琐的再沉淀、干燥处理。并且，在该方法中，除起因于L-、D-乳酸的光学纯度的无规化率之外，由于形成嵌段结构时生成的L/D无规结构使得无规化率增大至2以

上，具有熔点、结晶性及立体络合物晶体含量受损的缺点。嵌段化反应在同一立式反应装置中实施时，不每次反应都进行装置洗涤而重复反应循环时，则由于前一循环的影响，无规化率逐渐升高，聚乳酸的熔点与结晶性受损的问题变得显著。

[0010] 而频繁重复洗涤操作时，则发生溶剂费用、洗涤费用的问题。此外，连结多个反应装置来实施时，虽在某种程度上解决了无规化问题，但在制造成本、生产率等实用化方面必须解决的问题仍然不少。

[0011] 此外，关于聚乳酸纤维，专利文献 1 中提出了使用等摩尔量含有聚 L- 乳酸与聚 D- 乳酸的组合物的熔融纺丝，公开了立体络合物聚乳酸纤维，但是所得纤维的强度为 0.5cN/dTex 左右，并未获得具有实用性强度的纤维。

[0012] 此外，非专利文献 2 中公开了通过熔融纺丝而获得立体络合物聚乳酸纤维。其中，虽通过对将聚 L- 乳酸与聚 D- 乳酸的熔融共混物熔融纺丝得到的未拉伸丝进行热定形，得到了立体络合物聚乳酸纤维，但热定形时分子取向松弛，所得纤维的强度至多为 2.3cN/dTex。

[0013] 包括这些文献的以往的立体络合物纤维的形成方法是 :将聚 L- 乳酸与聚 D- 乳酸的共混物熔融纺丝，对所得的非晶性未拉伸丝进行拉伸、热定形，此时为了使立体络合物充分生长，基于在聚 L- 乳酸或聚 D- 乳酸单种晶体的熔点以上的温度下进行热定形是有效的这一理念，而在比上述单种晶体的熔点高的温度下实施热定形者是主流。

[0014] 该高温热定形虽然对立体络合物晶体生成有利，但在热处理工序中存在发生单种晶体的熔融所导致的丝的部分熔融、粗硬化及低强度化等问题。

[0015] 对此，通过研究纺丝条件，例如在专利文献 4 中提出了通过纺丝速度为 5000m/ 分钟以上的高速纺丝在纺丝线上由聚乳酸熔融物一次形成立体络合物晶体的方法，提出了通过广角 X 射线衍射法 (XRD) 测定来规定相对于试样完全立体络合物晶体时的立体络合物晶体的比例，即立体络合物晶体含量，通过对该立体络合物晶体含量为 10 至 35％的结晶未拉伸丝进行 1.4 至 2.3 倍的（多段）拉伸，而解决纤维强度、丝的部分熔合、170℃的熨烫耐热性等问题。

[0016] 然而，即便熨烫温度调节至 170℃，实际也有时达到 175℃左右，判断实用上需要更高温度下的耐热性。除此之外，结晶未拉伸丝的拉伸在拉伸、取向上存在问题，被指出纤维结构变得松散的问题。而且，为了实施专利文献 4 的方法，3000m/ 分钟左右的纺丝速度不足，需要以 5000m/ 分钟以上的纺丝速度进行纺丝的特殊纺丝设备，因而为了在工业上廉价地实施，仍然残留有必须解决的问题。

[0017] 此外，专利文献 5 虽然提出了将在高牵伸条件下熔融纺丝得到的未拉伸丝暂先卷取、然后进行拉伸，或者在不卷取的情形下进行拉伸、热定形的方法，但本提案所得的纤维由于在 DSC 测定中存在聚乳酸均质晶体与立体络合物晶体这 2 个峰，由于该单种晶体的熔融，170℃的熨烫耐热性仍不充分，不得不判定为超过 170℃温度下的耐热性不充分。

[0018] 包括专利文献 5 在内，现在仍未提出制造下述纤维，其立体络合物晶体含量 (S) 为 90％以上，比通过 (XRD) 测定的立体络合物结晶比率 (Cr) 为 0％的未拉伸丝强度高且具有超过 170℃的高耐热性。

[0019] 此外，判断即便是在上述专利文献 3 中记载的多嵌段聚合物中，由于共聚物的重均分子量小于 10 万，因而获得具有实用性强度、伸长率的聚乳酸纤维也存在问题。

[0020] 如上所述，无论是在研究拉伸条件的方法中，还是在研究聚合物高次结构的方法中，在工业上可容易实施的方法中都期待开发高强度、实用上有意义的超过 170℃的高耐热性的立体络合物聚乳酸纤维。

[0021] [专利文献 1] 日本特开昭 63-241024 号公报

[0022] [专利文献 2] 日本特开 2003-192884 号公报

[0023] [专利文献 3] 日本特开 2002-356543 号公报

[0024] [专利文献 4] 日本特开 2003-293220 号公报

[0025] [专利文献 5] 日本特开 2005-23512 号公报

[0026] [非专利文献 1]Macromolecules,24,5651(1991)

[0027] [非专利文献 2]Seni Gakkai Preprints(1989)

发明内容

[0028] 本发明的目的在于提供耐热性优异、高度形成了立体络合物晶体的聚乳酸组合物及其制造方法，该目的可通过下述聚乳酸组合物达到，其中，

[0029] (i)L- 乳酸单元与 D- 乳酸单元之比 (L/D) 为 30/70 ～ 70/30，

[0030] (ii) 重均分子量 (Mw) 为 10 万～ 30 万，

[0031] (iii) 立体络合物晶体含量 (S) 为 80％以上，

[0032] (iv) 立体络合物晶体熔点 (Tm) 为 200℃以上，

[0033] (v) 无规化率 (R) 为 0.001％以上、且小于 2.5％。

[0034] [其中，立体络合物晶体含量 (S) 为下式表示的值：

[0035] $S = \{\Delta Hb/(\Delta Ha+\Delta Hb)\} \times 100(\%)$

[0036] 式中，ΔHa 与 ΔHb 分别是在差示扫描量热计 (DSC) 的升温过程中在 150℃以上且小于 190℃出现的晶体熔点的熔化焓 (ΔHa) 与在 190℃以上且小于 250℃出现的晶体熔点的熔化焓 (ΔHb)。

[0037] 无规化率 (R) 是下式表示的数值：

[0038] $R = \{1-(P1/P2)\} \times 100(\%)$

[0039] 式中，P1、P2 分别是在聚乳酸组合物的 10 重量％氘代氯仿 /1,1,1,2,2,2- 六氟 -2- 丙醇＝ 9/1 混合溶液中测定的同核去偶 ^{1}H-NMR 中，化学位移 5.175ppm 的 III 四单元组峰的积分强度，和化学位移 5.250 ～ 5.150ppm 中出现的次甲基质子峰的四单元组 (SIS、SII、IIS、III、ISI) 总积分强度。其中，四单元组的 S 是指间同立构二单元组，I 是指全同立构二单元组。]

[0040] 进一步地，本发明的其它目的在于提供具有实用性强度及耐热性、绒毛数少、适合于后加工或纤维制品制造且经济上有利的聚乳酸纤维及其制造方法。

[0041] 上述目的可以通过下述聚乳酸纤维达到，该聚乳酸纤维包含上述记载的聚乳酸组合物，用差示扫描量热计 (DSC) 测定时，仅显示来自立体络合物晶体的单一熔融峰，熔化热为 40 至 80J/g，熔融峰温度为 195℃以上，且满足下述要件：

[0042] 1) 按纤维长度 1000m 换算的绒毛数小于 10，

[0043] 2) 满足 175℃耐熨烫性，

[0044] 3) 强度为 3.5cN/dTex 以上，伸长率为 25 至 50％，

[0045] 4) 通过广角 X 射线衍射法 (XRD) 测定的立体络合物结晶比率 (Cr) 为 90％以上。

[0046] 其中，立体络合物结晶比率 (Cr) 为：

[0047] Cr 率 (％) ＝Σ I_{SCi}/(Σ I_{SCi}+I_{HM})×100 (1)

[0048] [式中，Σ I_{SCi} ＝ I_{SC1}+I_{SC2}+I_{SC3}，I_{SCi}(i ＝ 1 ～ 3) 分别表示 2θ ＝ 12.0°、20.7°、24.0° 附近的各衍射峰的积分强度，IHM 表示来自聚乳酸均质晶体的衍射峰的积分强度。]

附图说明

[0049] 第 1 图是本发明中使用的无轴笼型反应装置的侧面截面图的一例。

[0050] 第 2 图表示本发明中使用的无轴笼型反应装置的开口圆板 (13) 的正面图。

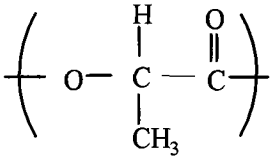
具体实施方式

[0051] 以下，对实施本发明的方式进行详细说明。此外，这些说明及实施例用于列举本发明，并不限定本发明的范围。

[0052] 聚乳酸组合物

[0053] 本发明的聚乳酸组合物含有下式表示的 L- 乳酸单元及 D- 乳酸单元。

[0054]



[0055] L- 乳酸单元与 D- 乳酸单元之比 (L/D) 为 30/70 ～ 70/30，优选为 40/60 ～ 60/40。进一步地，L/D 脱离上述范围、光学纯度不平衡时，聚乳酸组合物的结晶度显著降低，故不优选。

[0056] 本发明的聚乳酸组合物的重均分子量 (Mw) 为 10 万～ 30 万，优选为 13 万～ 30 万，更优选为 15 万～ 30 万，进一步优选为 17 万～ 25 万。重均分子量 (Mw) 是通过使用氯仿作为洗脱液的凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定的标准聚苯乙烯换算的值。

[0057] 本发明的聚乳酸组合物的立体络合物晶体含量 (S) 为 80％以上，优选为 95％以上，更优选为 100％。立体络合物晶体含量 (S) 为下式表示的值：

[0058] S ＝ {ΔHb/(ΔHa+ΔHb)}×100(％) (1)

[0059] 式中，ΔHa 与 ΔHb 分别是差示扫描量热计 (DSC) 的升温过程中在 150℃以上且小于 190℃出现的晶体熔点的熔化焓 (ΔHa) 和在 190℃以上且小于 250℃出现的晶体熔点的熔化焓 (ΔHb)。

[0060] ΔHa 优选为小于 4J/g，更优选为小于 2J/g。ΔHb 优选为 20J/g 以上，更优选为 30J/g 以上，进一步优选为 40J/g。

[0061] 本发明的聚乳酸组合物在 DSC 测定中，即便重复 3 次以上包含 20℃～ 250℃的升温过程与 250℃～ 20℃的急冷过程的程序，升温过程中所观察到的晶体熔点 (Tm) 仍然是 190℃以上且小于 250℃。即，意味着即便重复进行熔融与结晶，也仅仅是立体络合物晶体生长。

[0062] 本发明的聚乳酸组合物在 DSC 测定中的立体络合物晶体的熔点 (Tm) 为 200℃以上，优选为 200 ～ 250℃，更优选为 200 ～ 225℃。

[0063] 本发明的聚乳酸组合物的无规化率 (R) 为 0.001％以上且小于 2.5％，优选为 0.001 ～ 2％，更优选为 0.001 ～ 1％。无规化率 (R) 为下式表示的数值：

[0064] R ＝ {1-(P1/P2)}×100(％)

[0065] 式中，P1、P2 分别是在聚乳酸组合物的 10 重量％氘代氯仿 /1,1,1,2,2,2- 六氟 -2- 丙醇＝ 9/1 混合溶液中测定的同核去偶 ^{1}H-NMR 中，化学位移 5.175ppm 的 III 四单元组峰的积分强度，与化学位移 5.250 ～ 5.150ppm 中出现的次甲基质子峰的四单元组 (SIS、SII、IIS、III、ISI) 总积分强度。其中，四单元组的 S 是指间同立构二单元组，I 是指全同立构二单元组。

[0066] 本发明的聚乳酸组合物的 L- 丙交酯及 D- 丙交酯的总含量优选为 100 ～ 10000ppm。

[0067] 聚乳酸组合物的制造方法

[0068] 本发明的聚乳酸组合物可通过以下工序 (1) ～ (4) 来制造。

[0069] (工序 (1))

[0070] 工序 (1) 是将乳酸 (A) 或丙交酯 (A) 聚合得到预聚物的工序。乳酸 (A) 为 L- 乳酸或 D- 乳酸。丙交酯 (A) 为 L- 丙交酯或 D- 丙交酯。

[0071] 预聚物可通过下述方法制造，例如将 L- 或 D- 乳酸直接脱水缩合的方法，将 L- 或 D- 乳酸低聚物固相聚合的方法，将 L- 或 D- 乳酸等先脱水环化制成丙交酯后、再进行熔融开环聚合的方法等。

[0072] 工序 (1) 优选为通过乳酸 (A) 的直接缩聚或丙交酯 (A) 的熔融开环聚合来得到预聚物的工序。特别优选进行熔融开环聚合的方法。

[0073] 这些聚合方法中，使用以往公知的制造装置即可，例如可单独或并列使用立式搅拌槽、卧式搅拌装置，例如单螺杆、双螺杆挤出机、捏合机、无轴笼型搅拌槽、住友重机械工业株式会社制 BIVOLAK、三菱重工业株式会社制 N-SCR、株式会社日立制作所制眼镜桨叶、格子桨叶或 Kenix 式搅拌机。

[0074] 通过熔融开环聚合法来制造预聚物时，可使用醇类作为聚合引发剂。作为所述醇，优选为不阻碍预聚物聚合的不挥发性醇，可适当地使用例如癸醇、十二烷醇、十四烷醇、十六烷醇、十八烷醇、乙二醇、1,3- 丁二醇、1,4- 丁二醇等。

[0075] 预聚物为主要含有 L- 乳酸单元的聚 L- 乳酸，或主要含有 D- 乳酸单元的聚 D- 乳酸。聚 L- 乳酸含有优选 90 摩尔％以上、更优选 95 摩尔％以上、进一步优选 98 摩尔％以上的 L- 乳酸单元。聚 D- 乳酸含有优选 90 摩尔％以上、更优选 95 摩尔％以上、进一步优选 98 摩尔％以上的 D- 乳酸单元。作为其它单元，存在旋光对映体及乳酸以外的单元。其它单元优选为 0 ～ 10 摩尔％、更优选为 0 ～ 5 摩尔％、进一步优选为 0 ～ 2 摩尔％。

[0076] 作为乳酸以外的单元，可列举具有 2 个以上酯键形成性官能团的二羧酸、多元醇、羟基羧酸、内酯等衍生的单元和包含上述各种构成成分的各种聚酯、各种聚醚、各种聚羧酸酯等衍生的单元。作为二羧酸，可举出琥珀酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等。作为多元醇，可举出乙二醇、丙二醇、丁二醇、戊二醇、己二醇、辛二醇、甘油、脱水山梨糖醇、新戊二醇、二甘醇、三甘醇、聚乙二醇、聚丙二醇等脂肪族多元醇等或双酚上加成环氧乙烷得到的产物等芳香族多元醇等。作为羟基羧酸，可举出羟基乙酸、羟基丁酸等。作为内酯，可举出乙交酯、ε - 己内酯乙交酯、ε - 己内酯、β - 丙内酯、δ - 丁内酯、β - 或 γ - 丁

内酯、新戊内酯、δ-戊内酯等。

[0077] 预聚物的反应性末端基团，只要是可使丙交酯的开环反应开始的官能团即可使用，其中，从反应活性及聚乳酸组合物的色调以及其它的物性等方面考虑，优选羟基或羧基，尤其是羟基。预聚物中的反应性末端基团的数目在一分子预聚物中必须至少具有 1 个。另外，反应性官能团数目为 3 或 3 以上时，虽可制造嵌段聚合物，但嵌段聚合物为支链状聚合物，因而适合用于改善特别的物性例如流动性等的目的，但为了实现本发明的目的，一分子预聚物中的官能团数优选为 1 和 / 或 2。

[0078] 预聚物中 D- 乳酸及 L- 乳酸的总含量优选为 500ppm 以下、更优选为 300ppm 以下、进一步优选为 200ppm 以下、特别优选为 100ppm 以下。预聚物中 D- 丙交酯及 L- 丙交酯的总含量优选为 1 ～ 10000ppm、更优选为 1 ～ 5000ppm、进一步优选为 1 ～ 500ppm。

[0079] 通过使 D- 乳酸及 L- 乳酸的总含量、或 D- 丙交酯及 L- 丙交酯的总含量满足所述范围，可使本发明的聚乳酸组合物的无规化率 (R) 为 0.001％以上且小于 2.5％，优选为 0.001 ～小于 1％。无规化率超过 2.5％时，则产生立体络合物晶体熔点 (Tm) 低于 200℃，立体络合物晶体自身变少而变得接近于非晶性的问题。

[0080] 预聚物的重均分子量 (M) 优选为 3 万～ 20 万、更优选为 5 万～ 20 万、进一步优选为 8 万～ 18 万。预聚物的分子量超过该范围而为高分子量时，嵌段形成反应变得难以进行，小于 3 万时，聚乳酸组合物的无规化率增大至 2.5％以上。

[0081] 因此，优选预聚物的反应性末端基团为羟基和 / 或羧基，重均分子量为 3 万～ 20 万，L- 乳酸及 D- 乳酸的总含量为 500ppm 以下，L- 丙交酯及 D- 丙交酯的总含量为 1 ～ 10000ppm。

[0082] (工序 (2))

[0083] 工序 (2) 为除去预聚物中的残留丙交酯的工序。

[0084] 残留丙交酯的除去在 180℃以上、260℃以下，优选在 200℃以上、240℃以下，更优选在 210℃以上、230℃以下实施。温度条件比上述低时，丙交酯除去效率差，有时会产生预聚物结晶等问题。反之在超过 260℃的范围中，预聚物特有的解聚作用变得显著，反而使丙交酯量增大。此外，丙交酯的除去在 1kPa 以上、13.3kPa 以下的减压状态下实施。在低于 1kPa 的压力下进行丙交酯的除去时，根据平衡的原理，上述解聚作用加速。相反，在超过 13.3kPa 的压力下进行丙交酯的除去时，达到目的需要长时间，引起预聚物的分子量降低或着色。

[0085] 因此，工序 (2) 优选在 180℃以上、260℃以下，1kPa 以上、13.3kPa 以下进行。

[0086] (工序 (3))

[0087] 工序 (3) 是在预聚物的存在下，将丙交酯 (B) 聚合而获得聚乳酸组合物的工序。

[0088] 工序 (3) 在 190℃以上、280℃以下，进行 10 分钟以上、10 小时以下。

[0089] 构成乳酸 (A) 或丙交酯 (A) 的乳酸单元和构成丙交酯 (B) 的乳酸单元是旋光对映体。即，乳酸 (A) 为 L- 乳酸或 L- 丙交酯时，丙交酯 (B) 为 D- 丙交酯。或者，乳酸 (A) 为 D- 乳酸或 D- 丙交酯时，丙交酯 (B) 为 L- 丙交酯。

[0090] 聚合优选通过熔融开环聚合法进行。工序 (3) 优选在金属催化剂的存在下，通过以预聚物为引发剂的丙交酯的熔融开环聚合法来制造。

[0091] 作为金属催化剂，可举出含有选自碱土金属、稀土金属、第三周期的过渡金属、铝、

锗、锡及锑中的至少一种金属元素的化合物。作为碱土金属，可举出镁、钙、锶等。作为稀土元素，可举出钪、钇、镧、铈等。作为第三周期的过渡金属，可举出铁、钴、镍、锌、钛。金属催化剂可以上述金属的羧酸盐、醇盐、芳族醚或 β－二酮的烯醇化物等形式添加至组合物中。考虑聚合活性或色相时，特别优选辛酸锡、四异丙氧基钛、三异丙氧基铝。

[0092] 相对于丙交酯 100 重量份，催化剂的添加量优选为 0.001 重量份以上且小于 0.1 重量份，更优选为 0.003 重量份以上且小于 0.01 重量份。催化剂的添加量为上述范围之外时，聚合需要长时间，或者所得的聚乳酸组合物缺乏熔融稳定性。作为添加氛围气体，优选氮、氩等惰性氛围气体。

[0093] 反应温度为 190℃以上、280℃以下，优选为 200℃以上、260℃以下。在上述反应时间及温度范围之外实施聚合时，所得聚乳酸组合物的聚合需要长时间，在此期间着色变得显著。温度低于 190℃时，反应中嵌段聚合物形成立体络合物晶体，固化的可能性高。超过 280℃时，解聚作用变得显著。

[0094] 反应时间为 10 分钟以上、10 小时以下，优选为 30 分钟以上、5 小时以下，更优选为 1 小时以上、3 小时以下。反应时间低于上述范围时，嵌段聚合物生长不充分，而长于上述范围时，则由于分子量降低，难以获得高分子量的嵌段聚合物。

[0095] 相对于预聚物 100 重量份，丙交酯的量为 30 重量份以上且小于 200 重量份，优选为 50 重量份以上且小于 150 重量份。添加量脱离上述范围时，有时不生成嵌段共聚物，而仅生成均聚 L- 乳酸或均聚 D- 乳酸。

[0096] 从抑制聚乳酸组合物的重均分子量降低、熔融稳定性等方面考虑，聚乳酸组合物中的金属催化剂优选通过以往公知的方法，例如用溶剂洗涤除去的方法，或应用催化剂钝化剂而钝化催化剂活性的方法等而钝化。

[0097] 作为钝化剂，可适当地使用以往公知的试剂，例如可列举下述化合物为优选的化合物。

[0098] 即，选自具有亚氨基、且包含能够与特定金属系聚合催化剂配位的螯合配位基的有机配体、磷含氧酸 (phosphorus oxo acid)、磷含氧酸酯及有机磷含氧酸化合物，至少含有 1 种，相对于金属催化剂的金属元素 1 当量添加 1 ～ 200 当量。

[0099] (工序 (4))

[0100] 工序 (4) 是除去聚乳酸组合物中的残留丙交酯的工序。

[0101] 工序 (4) 在 180℃以上、260℃以下，1kPa 以上、13.3kPa 以下进行。

[0102] 从聚乳酸组合物的熔融稳定性、长期保存性的观点出发，优选在制造聚乳酸组合物后也进行残留丙交酯的除去。

[0103] (无轴笼型反应装置)

[0104] 在本发明中，工序 (2) ～ (4) 使用具有下述 (a) ～ (e) 的圆筒状的无轴笼型反应装置进行。

[0105] (a) 位于两端部近旁的反应物质入口和出口，

[0106] (b) 分别对置设置在反应装置内部的两端的旋转自由的端部圆板，

[0107] (c) 配置于端部圆板之间、在其中央部具有开口的开口圆板，

[0108] (d) 架设在端部圆板与开口圆板之间、以及开口圆板彼此之间，同时沿无轴笼型反应装置的长度方向与反应装置的内周壁面密接或近接而设置的搅拌桨叶，和

[0109] (e) 在搅拌桨叶向着反应装置内部的延长线上设置的自由表面形成部件，

[0110] 通过将所述无轴笼型反应装置在上述条件下运转，可以制造经济上有利、无规化少且高度形成了立体络合物晶体的聚乳酸组合物。

[0111] 以下，参照附图对无轴笼型反应装置进行详细说明。第 1 图是例示用于实施本发明的卧式反应槽的侧面截面图。

[0112] 在该图中，1 是卧式反应槽主体，2 是被反应物质入口，3 是被反应物质出口，如图所示分别设置在反应槽 1 的两端部或两端部近旁。4、5 是设置在反应槽 1 两端的轴。6 是排气口，其开在反应槽外壳上方，根据需要兼作用于使反应槽内保持减压的抽风口。7 是反应槽 1 的内周壁面，根据需要可在该内周壁面 7 上以不干扰搅拌桨叶 10 的方式设置突起。

[0113] 在第 1 图中，8 和 9 为端部圆板，它们与轴 4 和 5 固定，轴 4 和 5 受驱动装置（未图示）的动力所驱动可使端部圆板 8 和 9 旋转。10 为在内周壁面 7 的长度方向上近接或密接设置的搅拌桨叶，11 和 12 是与搅拌桨叶 10 的反应物的落下边缘并列、配设为 2 列的自由表面形成部件。

[0114] 此处，搅拌桨叶可以设置成螺旋状，具体地，可以将开口圆板 13 所夹持的搅拌桨叶不设置成平行于轴 4 和 5 的轴方向，而设置成具有任意角度，或者也可以将搅拌桨叶自身设置成平行于轴 4 和 5 的轴方向，与被开口圆板 13 间隔的相邻区域的搅拌桨叶以任意角度错开，但使设置位置距旋转中心的距离相同、从而设置成反应装置内部作为整体呈大致螺旋形状，进一步地，也可将上述组合。通过进行这样的设置，可体现反应物的移送效果（或返回效果）。该移送效果（或返回效果）的程度，除通过螺旋形状本身之外，还可根据需要通过驱动装置的旋转速度、反应装置内的温度来进行控制。

[0115] 第 1 图中例示了直径不同的圆棒。13 是开口圆板，该开口圆板 13 通过搅拌桨叶 10 和作为自由表面形成部件的圆棒 11 和 12 以规定间隔连结固定在长度方向，且在其中央部具有开口，进而具有将反应槽 1 的内部分割成多个室的作用。14 是惰性气体或蒸汽的注入口，15 是在反应槽内气化的液体的添加口。14 和 15 可根据需要设置在反应槽外壳上，进一步地，14 也可设置在反应槽外壳上部。

[0116] 另外，前述作为自由表面形成部件的圆棒 11 和 12，沿着反应液从搅拌桨叶 10 开始落下的搅拌桨叶的落下边缘，在可与落下的反应液的至少一部分接触的位置上，与该落下边缘大致平行地设置成多列或单列。

[0117] 此处，优选搅拌桨叶 10 进行旋转，在反应槽 1 内的气相部上升期间，使搅拌桨叶 10 倾斜，以使其与内周壁面 7 近接或密接的一侧的边缘朝下，与该侧相反的一侧的落下边缘朝上；然后，在反应槽 1 内的气相部下降期间，使搅拌桨叶 10 倾斜，以使其与内周壁面 7 近接或密接的一侧的边缘朝上，与该侧相反的一侧的落下边缘朝下。这样，搅拌桨叶 10 在反应槽内的气相部上升期间可将反应液沿内周壁面 7 推上去，在下降期间可使反应液沿搅拌桨叶 10 之上以薄膜状态流下，进而根据需要可使从搅拌桨叶 10 流下的反应液与自由表面形成部件接触。使该搅拌桨叶 10 与内周壁面 7 密接时，可进一步辅助性地设置尾桨叶（未图示），还可由该尾桨叶来促进附着于内周壁面 7 的反应液的更新。

[0118] 第 2 图是开口圆板 13 的正面图。在该图中，10 是在与旋转方向相反的方向上倾斜的叶片状搅拌桨叶，在反应槽 1 的圆周方向上，每 90 度错开设置 4 片。该搅拌桨叶 10 的设置片数可根据需要由 4 片进行增减，此时也优选使配置在圆周方向上均等。在各搅拌桨叶

10 的延长线上，也可沿搅拌桨叶 10 的落下边缘，大致平行地分别配设 2 列圆棒 11 和 12 来作为自由表面形成部件。此时，优选使配设在最接近搅拌桨叶旋转中心的位置上的圆棒 12 的直径大于配设在距该旋转中心更远的位置上的圆棒 11 的直径。

[0119] 圆棒 11、12 的直径相等，或相反地圆棒 11 的直径大于圆棒 12 的直径时，难以使反应物的液流形成为多层膜。其原因是此时大部分的反应液从搅拌桨叶 10 和圆棒 11 的空隙间大多以成为整体的形式落下，难以充分形成稳定的像多层膜一样具有大量自由表面的目标液流。可以使用横截面为多角形、卵圆形、椭圆形等的棒状体来代替圆棒，也可使用平面板、曲面板等板状体，而且也可使该板状体为格子状或网状，也可为开孔板。在这种情况下，也优选在反应液流下时形成大量自由表面的条件，这是不言而喻的。因此，使用自由表面形成部件，以便在液体流下时不会成为整体而减少自由表面，这是不言而喻的。

[0120] 此处，搅拌桨叶和自由表面形成部件的数量、形状和大小、或者设置的间隔等条件，随制造条件等不同而不同。但是，在这些条件下落下的反应液与自由表面形成部件接触，并在形成多层膜那样自由表面积大的液流的同时流下，这是重要的。此外，从反应槽入口向出口反应液的熔融粘度变化时，可以根据粘度变化而改变搅拌桨叶和自由表面形成部件的数量、形状和大小、或者设置的间隔等条件。

[0121] 本卧式反应槽具有用于加热至所需温度的加热设备（未图示），因而可通过电热热源直接对反应装置外壳加热，也可适当采用下述方法，即：将制造装置外壳如第 1 图所示地形成为双层套管结构、在套管内部存在适当的加热介质例如导热姆等热介质液或者热介质蒸气来进行加热的方法；在反应室中设置传热面的方法等。前述加热可在开口圆板所间隔的各反应室中进行和 / 或进一步将反应室内分割以便能在各分割区域中独立地加热，也可以使 2 个以上的反应室成为一体而进行加热。进一步地，也可根据需要在本发明的卧式反应槽内部设置或另外设置具有的热交换器的循环装置。对反应压力没有特别限定，可以在减压下或大气压下或大气压以上的加压下进行。

[0122] 作为连续反应装置，除了上述无轴笼型反应装置以外，已知有单螺杆、双螺杆的挤出机、捏合机、住友重机械工业株式会社制 VIBOLAC、三菱重工业株式会社制 N-SCR、株式会社日立制作所制眼镜桨叶、格子桨叶或 KENIX 式搅拌机等，但三菱重工业株式会社制 N-SCR 没有市售，株式会社日立制作所制眼镜桨叶、格子桨叶、KENIX 式搅拌装置自清洁性差，有时在反应装置器壁上生成的分解老化物混入制品中，因而不适于本发明。

[0123] 此外单螺杆、双螺杆的挤出机虽然自清洁性良好，但装置生产率差，存在经济性问题，因而不适于本发明。

[0124] 无轴笼型反应装置中的反应可以分批进行，但本领域技术人员可容易地理解连续实施的方法在经济上有利。此外，连续实施的方法还具有下述优点：可使聚合反应接近活塞流而进行，将聚乳酸组合物的受热历程抑制在小分散区域内，从而可将聚乳酸组合物的无规化率维持在低水平。

[0125] 由本发明得到的聚乳酸组合物包含具有 L- 乳酸嵌段和 D- 乳酸嵌段的嵌段聚合物。根据本发明方法，可以得到具有高分子量、且即使重复进行熔融和结晶也仅是立体络合物晶体生长的聚乳酸组合物。

[0126] 本发明的聚乳酸组合物中，在不损害本发明目的的范围内，可根据需要含有通常的添加剂，即各种稳定剂例如抗氧化剂、光稳定剂、封端剂、紫外线吸收剂、热稳定剂等；各

种成型助剂或物性改良剂例如润滑剂（潤滑剤）、润滑剂（滑剤）、脱模剂、静电吸附改良剂、增塑剂、各种填料、抗静电剂、阻燃剂、发泡剂、填充剂、抗菌防霉剂、成核剂、包括染料、颜料的着色剂以及聚乳酸以外的各种热塑性树脂等。

[0127] 成型品

[0128] 本发明的聚乳酸组合物，可按以往公知的各种成型法制成具有优异物性的成型品。成型法有挤出成型、吹胀成型、吹塑成型品、注射成型等。成型品可举出膜、片材、纤维等。这些成型品在耐热性、经济性、透明性、耐久性等方面优异。

[0129] 聚乳酸纤维

[0130] 以下，对作为成型品的包含本发明的聚乳酸组合物的纤维进行叙述。

[0131] 本发明的聚乳酸纤维是在差示扫描量热计（DSC）测定中，仅显示来自立体络合物晶体的单一熔融峰，熔化热为 40 ～ 80J/g、熔融峰温度为 195℃以上，且满足下述要素的聚乳酸纤维。

[0132] 1）按纤维长度 1000m 换算的绒毛数小于 10。

[0133] 2）满足 175℃耐熨烫性。

[0134] 3）强度为 3.5cN/dTex 以上、伸长率为 25 ～ 50％。

[0135] 4）通过广角 X 射线衍射法（XRD）测定的立体络合物结晶比率（Cr 率）为 90％以上。

[0136] 此处，立体络合物结晶比率（Cr 率）是：

[0137] Cr 率（％）＝$\Sigma I_{SCi}/(\Sigma I_{SCi}+I_{HM})\times 100$ (3)

[0138] [式中，$\Sigma I_{SCi} = I_{SC1}+I_{SC2}+I_{SC3}$，$I_{SCi}$（i ＝ 1 ～ 3）分别是 2θ ＝ 12.0°、20.7°、24.0° 付近的各衍射峰的积分强度，I_{HM} 表示来自聚乳酸均质晶体的衍射峰的积分强度。]

[0139] 以下对各要素进行说明。

[0140] 本发明的聚乳酸纤维在 DSC 测定中实质上仅具有立体络合物晶体的熔融峰，该峰的晶体熔化热为 40 ～ 80J/g、该熔融峰温度为 195℃以上。

[0141] 该峰的晶体熔化热在上述范围内时，则可充分提高纤维中立体络合物晶体的结晶度，可以表现能耐实用的强度。此外，熔融峰温度为 195℃以上时，则可具有 175℃的耐熨烫性。

[0142] 本发明的聚乳酸纤维，按纤维长度 1000m 换算的绒毛数小于 10。绒毛数少的聚乳酸纤维在进一步进行卷曲等后加工时，工序上的问题减少，且由该纤维形成的纤维制品的品质也变得良好，因而是尤其重要的品质。

[0143] 本发明的聚乳酸纤维必须满足 175℃的耐熨烫性。与以往提出的 170℃的耐熨烫性相比，本发明中限定的 175℃的耐熨烫性实用意义更大，该物性特别是在将本发明的聚乳酸纤维与聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维等常用纤维混用时是优选的，是本发明中必须的物性。

[0144] 聚乳酸纤维要求强度为 3.5cN/dTex 以上，伸长率为 25％～ 50％，优选为 3.8cN/dTex 以上、进一步优选为 4.0cN/dTex 以上。伸长率并不优选太大，50％为上限。

[0145] 用作衣料和用于产业中时，具有 4.0cN/dTex 以上的强度和上述范围的伸长率的纤维在实用面上的使用范围变广故优选。

[0146] 本发明的聚乳酸纤维优选在 150℃下的热收缩率为 0.1％～ 7％。理想的是收缩

率为 0%，但实际上难以使其为 0.1%以下，也没有必要使其这么小。实用中选择 0.2%～6.5%、更优选为 0.3%～ 6%的范围。

[0147] 热收缩率大时，纤维制品在暴露于以熨烫为代表的高温中时，有可能产生收缩变小、变得不耐实用的问题。

[0148] 本发明的聚乳酸纤维进一步必须在广角 X 射线衍射法 (XRD) 测定中的 Cr 率为 90%以上，进一步优选为 95%以上、更优选为 97%以上，但不必要完全为 100%。

[0149] 已知形成立体络合物晶体而得的聚乳酸组合物根据制造条件等，在 DSC 测定中通常显示至少 2 个吸热峰，即聚乳酸单种晶体的低温晶体熔融峰和立体络合物聚乳酸结晶的高温晶体熔融峰，尽管本发明的聚乳酸纤维通过 XRD 测定的 Cr 率为 90%以上、并不完全为 100%，但在 DSC 测定中却实质上仅显示立体络合物聚乳酸晶体的单一熔融峰，该熔点为 200℃以上，由此使得纤维制品的布质或手感不会因 175℃下的熨烫而受损。

[0150] 本发明的聚乳酸纤维可通过对立体络合物晶体含量 (S) 为 90%以上、立体络合物结晶比率 (Cr 率) 基本为 0 的未拉伸丝进行拉伸、热定形而得到。

[0151] 进一步优选未拉伸丝的立体络合物晶体含量 (S) 实质上为 100%、立体络合物结晶比率 (Cr 率) 实质上为 0。

[0152] 由所述立体络合物晶体含量 (S) 和立体络合物结晶比率 (Cr 率) 的未拉伸丝所得的拉伸丝可适宜地发挥上述物性。

[0153] 本发明聚乳酸纤维的特征在于，由熔融纺丝法得到。干式或湿式等的溶液纺丝从工业方面来看生产率低、并且共混了聚 L-乳酸和聚 D-乳酸的溶液的稳定性低，因而难以获得稳定的丝。

[0154] 本发明的聚乳酸纤维可以通过例如以下的方法制造。即、将聚乳酸组合物用挤出模型或加压熔融型的熔融挤出机熔融后，用齿轮泵计量，在纺丝头组件 (pack) 中过滤后，从设置在喷丝头上的喷嘴以单丝、复丝等的形式排出。

[0155] 为了有效地除去聚乳酸组合物中的固形杂质、高粘度杂质、尤其是阻碍纺丝、拉伸的直径超过 1μm 的杂质，优选通过砂袋 (sand pack) 或 100 ～ 500 筛目的金属网过滤器或将它们并用来过滤除去杂质。

[0156] 通过所述处理，可以抑制纺丝、拉伸时的断丝或产生起毛。

[0157] 对本发明的聚乳酸组合物进行熔融纺丝时，在 220℃～ 290℃的温度范围下进行。优选选择聚乳酸熔融、且聚乳酸组合物的分解难以发生的温度，即 235℃～ 280℃，进一步优选为 240℃～ 270℃的范围。

[0158] 喷丝头的形状、喷丝头数目没有特别限制，即便是形成圆形、异形、实心、中空等任意纤维截面的喷丝头也可以采用。

[0159] 排出的聚乳酸纤维立即经冷却、固化后，被集束、加润滑剂而作为未拉伸丝卷取。

[0160] 此处，冷却优选利用 40℃以下的冷风、更优选 -10℃～ 40℃的冷风、进一步优选 0 ～ 30℃的冷风来进行，优选冷却过的丝条的温度在喷丝头下 3m 的位置被冷却到开始结晶的温度以下。通过该处理，可以大幅抑制未拉伸状态的丝条中聚乳酸晶体的生长。

[0161] 本发明中，聚乳酸纤维在玻璃化转变温度以下的温度下以未拉伸丝的形式卷取，卷取速度从易于形成立体络合物晶体出发，优选为 300m/ 分钟～ 5000m/ 分钟的范围。经卷取的未拉伸丝随后进行拉伸工序，但不一定必须将纺丝工序和拉伸工序分离，也可采用纺

丝后不先卷取而继续进行拉伸的直接纺丝拉伸法。

[0162] 拉伸可以是1段拉伸，也可以是2段以上的多段拉伸，从制作高强度纤维的观点出发，拉伸倍率优选为3倍以上，进一步优选为4倍以上。优选选择3～10倍。但是，拉伸倍率过高时，则由于纤维失透并白化，有时纤维的强度降低或引起染色斑等，故不优选。

[0163] 作为拉伸的预热方法，除了辊的升温之外，可举出平板状或针状的接触式加热加热器、非接触式热板、热介质浴等，但使用通常所用的方法即可。拉伸在聚乳酸的玻璃化转变温度至均聚乳酸的晶体熔点的范围下进行。

[0164] 在均质晶体熔点以上的温度下拉伸时，未拉伸丝中的均聚乳酸熔融，取向结晶有时不能适当地进行。拉伸温度选择70℃～170℃、优选70℃～140℃、特别优选80℃～130℃的范围。

[0165] 在拉伸之后，为了在拉伸丝的卷取前将纤维结构固定，进行热定形。热定形中，除热辊之外，可以采用接触式加热加热器、非接触式热板等任意方法。

[0166] 关于热定形温度，优选通常在低于聚合物熔点的温度下、且尽可能接近于聚合物熔点的温度下进行热定形，本发明中，具体地说，在170℃～220℃下进行热定形，由此可以获得具有耐熨烫性，同时强度为3.5cN/dTex以上的聚乳酸纤维。

[0167] 由本发明的聚乳酸组合物形成的纤维中，由于不必添加例如磷酸酯金属盐等用于促进立体络合物晶体形成的试剂，可通过熔融混炼而高度地形成立体络合物晶体，因而可以适当地获得前述未拉伸丝。

[0168] 由于不必添加磷酸酯金属盐等促进立体络合物晶体形成的试剂，因而可使聚乳酸中的金属离子为100ppm以下。

[0169] 此处所说的金属离子是指选自碱土金属、稀土类、第三周期的过渡金属类、铝、锗、锡、锑中的至少1种以上的金属。

[0170] 一般地，形成聚乳酸的立体络合物晶体时可适当地使用的磷酸酯金属盐对于聚乳酸为难溶性或不溶性，在纺丝拉伸时多成为纤维断裂的原因。

[0171] 本发明中，由于不使用以所述磷酸酯金属盐为代表的试剂，故可抑制纺丝、拉伸时的纤维断裂，可以适当地抑制纤维的绒毛数。

[0172] 此外，供于本发明熔融纺丝的聚乳酸组合物优选含水量为100ppm以下。含水量高则促进聚乳酸组合物的水解，不仅分子量显著降低、纺丝变得困难，而且所得丝的物性也降低，故不优选。

[0173] 此外，优选使聚乳酸组合物中残留的丙交酯量为400ppm以下后，进行熔融纺丝。在通过丙交酯法得到的聚乳酸组合物的情况下，聚乳酸组合物中所含的丙交酯在熔融纺丝时气化，有时成为丝斑的原因，因而从获得良好纤维的目的出发，优选将丙交酯量抑制在400ppm以下。

[0174] 此外，本发明中使用的聚乳酸组合物在260℃下熔融时的重均分子量的降低优选为20％以下。高温下的分子量降低剧烈时，不仅纺丝变得困难，而且所得纤维的物性也降低，故不优选。

[0175] 本发明的聚乳酸纤维中，可在不损害本发明目的的范围内根据需要含有通常的添加剂，例如增塑剂、抗氧化剂、光稳定剂、紫外线吸收剂、热稳定剂、润滑剂、脱模剂、各种填料、抗静电剂、阻燃剂、发泡剂、填充剂、抗菌防霉剂、成核剂、包含染料、颜料的着色剂等。

[0176] 本发明的聚乳酸纤维由于起毛少，故可适合用作假捻加工丝或机械卷曲加工丝或压入卷曲丝（押し込み捲縮糸）等加工丝用的原丝。此外不仅可制成长纤维，还可制成短纤维以及使用该短纤维的短纤维纱。

[0177] 本发明的聚乳酸纤维具体地可适合用于衬衫、夹克衫、短裤、外套等衣料用途；罩杯 (cup)、衬垫等衣料原料用途；窗帘、地毯、垫子、家具等室内装饰用途；以及皮带、网、绳索、厚重织物、袋类、毡制品、过滤器等产业原料用途；车辆内装用途。

[0178] 实施例

[0179] 以下，通过实施例对本发明具体地进行说明，但本发明并不限于这些实施例。

[0180] 本实施例中各种测定、评价采用了以下方法。

[0181] (1) 重均分子量 (Mw) 的测定：

[0182] 重均分子量 (Mw) 使用 SHODEX 制 GPC-11、将组合物 50mg 溶解于 5ml 氯仿中，用 40℃的氯仿展开。重均分子量 (Mw) 以聚苯乙烯换算值的形式算出。

[0183] (2)DSC 测定：

[0184] 将试样片 5mg 放入专用铝盘中，使用 TA Instruments 社制差示扫描量热计 (DSC2920) 进行测定。测定条件如下所述，晶体熔化焓通过 DSC 谱图中出现的晶体熔融峰与基线所包围的区域的面积算出。

[0185] (a) 以 20℃ / 分钟从 20℃升温到 250℃。

[0186] (b) 达到 250℃后以干冰急冷至 20℃。

[0187] (c) 重复实施上述 (a) 和 (b)3 次。

[0188] (3) 立体络合物晶体含量的算出方法：

[0189] 立体络合物晶体含量 (S) 由 DSC 中在 150℃以上～小于 190℃中出现的晶体熔化焓 ΔHa，和在 190℃以上～小于 250℃中出现的晶体熔化焓 ΔHb 根据下式算出。

[0190] $S = \{\Delta Hb/(\Delta Ha+\Delta Hb)\} \times 100(\%)$

[0191] (4)L- 乳酸单元与 D- 乳酸单元之比 (L/D) 的测定：

[0192] L/D 使用在 25℃下、在氯仿 / 六氟 -2- 丙醇的 95/5(v/v) 溶液中测定得到的比旋光度 [α]，按照下式求出。

[0193] $L/D = ([\alpha]/320+0.5)/(0.5+[\alpha]/(-320))$

[0194] 式中，320 为纯 L- 乳酸的比旋光度，-320 为纯 D- 乳酸的比旋光度。

[0195] (5) 无规化率：

[0196] 无规化率 R 由下式算出。

[0197] $R = \{1-(P1/P2)\} \times 100(\%)$

[0198] 式中，P1 是在聚乳酸组合物的 10 重量％氘代氯仿 /1,1,1,2,2,2- 六氟 -2- 丙醇 = 9/1 的混合溶液中所测定的同核去偶 ^{1}H-NMR 中，化学位移 5.175ppm 的 III 四单元组峰的积分强度。P2 是化学位移 5.250 ～ 5.150ppm 出现的次甲基质子峰的四单元组 (SIS、SII、IIS、III、ISI) 总积分强度。

[0199] 四单元组的 S 是指间同立构二单元组，I 是指全同立构二单元组。

[0200] (6) 膜的静电流延性：

[0201] 将聚乳酸组合物以膜状熔融挤出时，用设置在喷丝头部的近旁且在挤出膜的上部的引线电极 (wire electrode) 在膜和冷却鼓之间施加 7000V 的电压，流延厚度 210μm 的

膜时，判断是否可在流延速度 50m/ 分钟下不产生针状缺陷 (pinner bubble)，不降低厚度均匀性而稳定地制膜。

[0202] 厚度均匀性使用电子测微计对长 5m 的试样的厚度 (R μ m) 进行测定，厚度变化值 (Δ R) 在 R 的 7％以内者记为合格。

[0203] 针状缺陷通过肉眼判断上述试样中针状缺陷的有无来判定。未发现针状缺陷者记为合格。

[0204] (7) 雾度的测定 ：

[0205] 使用日本电色株式会社制 Hazemeter MDH2000，使用将聚乳酸组合物以膜状熔融挤出得到的 50 μ m 厚的膜，根据 JIS K7105-1981 的 6.4 来测定。

[0206] 雾度超过 10％时，判断为透明性不良。雾度为 1 ～ 7％时，判断为可用作透明膜，而雾度为 1％以下时，判断为可用作光学用膜的透明性。

[0207] (8) 尺寸稳定性 ：

[0208] 对将聚乳酸组合物以膜状熔融挤出得到的膜以 150℃的热收缩率来判定。收缩率超过 5％的试样、或熔融收缩的试样判定为尺寸稳定性不合格，收缩率小于 5％的试样判定为尺寸稳定性合格。

[0209] (9) 成型品的机械物性 (强度、伸长率) ：

[0210] 以株式会社 ORIENTEC 社制“TENSIRON”拉伸试验机，对于丝试样，在试样长 25cm、拉伸速度 30cm/ 分钟的条件下进行测定。

[0211] 对于膜试样，在拉伸速度 10cm/ 分钟的条件下，对宽 1cm、长 10cm 的试样进行测定。

[0212] (10) 立体络合物结晶比率 (Cr 率)(％) ：

[0213] 使用理化学电气社制 ROTA FLEX RU200B 型 X 射线衍射装置，利用透射法，在以下条件下将 X 射线衍射图形记录于成像板上。求出所得 X 射线衍射图形中赤道方向的衍射强度分布图，此处，由在 2 θ ＝ 12.0° 、20.7° 、24.0° 付近出现的来自立体络合物晶体的各衍射峰的积分强度的总和 ΣI_{SCi} 和 2 θ ＝ 16.5° 付近出现的来自均质晶体的衍射峰的积分强度 I_{HM}，按照下式求出立体络合物结晶比率 (Cr 率)。此外、ΣI_{SCi} 以及 I_{HM} 通过在赤道方向的衍射强度分布图中减去背景或非晶造成的漫散射而估计。

[0214] X 射线源 :Cu-K α 射线 (共焦镜 (confocal mirror))

[0215] 输出功率 :45kV × 70mA

[0216] 狭缝 :1mm Φ -0.8mm Φ

[0217] 暗箱长度 :120mm

[0218] 累积时间 :10 分钟

[0219] 样品 :长 3cm、35mg

[0220] $Cr\ 率\ (\%) = \Sigma I_{SCi} / (\Sigma I_{SCi} + I_{HM}) \times 100$

[0221] 此处，$\Sigma I_{SCi} = I_{SC1} + I_{SC2} + I_{SC3}$，$I_{SCi}$ (i ＝ 1 ～ 3) 分别是 2 θ ＝ 12.0° 、20.7° 、24.0° 付近的各衍射峰的积分强度。

[0222] (11) 耐熨烫性评价 ：

[0223] 用试验纤维制成 10cm 见方的布巾，用表面温度调整至 175℃的熨斗进行 30 秒熨烫，通过布巾形状、尺寸、手感的变化来判定耐热性。

[0224] 合格 :○没有单丝的熔融粘着而保持处理前布巾的形状、尺寸、手感。

[0225] 不合格：× 可见单丝的熔融粘着或处理前布巾的热变形、向硬邦邦的手感的变化。

[0226] (12)150℃热收缩率的测定：

[0227] 根据 JIS L-1013 8.18.2 项 a) 进行测定。

[0228] (13) 绒毛数：

[0229] 将纤维长 1000m 的试样在黑色纸上扫描，通过肉眼计数绒毛数。绒毛数小于 10 者判断为合格、10 以上者判断为不合格。

[0230] 试样长小于 1000m 时换算为 1000m。

[0231] 实施例 1

[0232] (工序 (1))

[0233] 将具有真空配管、氮气配管、催化剂添加配管、丙交酯溶液添加配管、醇引发剂添加配管的带 FULL ZONE 搅拌桨叶的立式搅拌槽 (40L) 进行氮置换后，加入纯度 99.5％的 L- 丙交酯 30 重量份、硬脂醇 0.9 重量份、辛酸锡 6.1×10^{-3} 重量份。然后，在氮压力 106.4kPa 的气氛下，在升温至 150℃、内容物溶解的时刻，开始搅拌并将内部温度进一步升温至 190℃。由于内部温度超过 180℃时反应开始，故保持在 185℃～ 190℃继续反应 1 小时。

[0234] 然后，一边搅拌一边在氮压力 106.4kPa、内部温度 200℃～ 210℃下进行 0.5 小时反应。之后，将内部压力从常压缓缓减压至 600Pa 并保持 30 分钟除去 L- 丙交酯，将内部压力按氮压力计升压至 200 ～ 300kPa，将熔融物用切片机挤出，得到预聚物 (聚 L- 乳酸) 的半径 3mm、长 4mm 的圆柱状切片。

[0235] (工序 (2))

[0236] 将预聚物填充到料斗中，供给到第 1 图所示的无轴笼型反应装置中。将反应装置减压至 1kPa，同时用 1 小时填充 15 重量份的预聚物。通过来自封入有热介质的套管的加热来控制反应物在出口 (3) 处达到 230℃。此外，反应压力通过未图示的喷射器来抽吸内部的气体而保持为 1kPa 的真空。

[0237] 轴 (4、5) 的旋转数通过发动机控制以实现 10rpm 的恒定旋转，使端部圆板 (8、9) 旋转的同时，使连结固定于端部圆板 (8、9) 的搅拌桨叶 (10) 和开口圆板 (13) 旋转。维持 1kPa 的减压状态，继续 30 分钟除去低分子化合物后，向反应装置内通入氮恢复至大气压。

[0238] (工序 (3))

[0239] 然后取下连接于排气口的配管，从其开口部加入 D- 丙交酯 (株式会社武藏野化学研究所制、纯度 99.9％)20 重量份和辛酸锡 0.004 重量份，在 1 个大气压、240℃下进行 2 小时聚合得到聚乳酸组合物。

[0240] (工序 (4))

[0241] 最后将反应装置内减压至 1kPa，同时用 1 小时进行低分子化合物的除去，得到熔融状态的聚乳酸组合物。将其从反应装置的排出口以线状引出，用水冷浴冷却的同时用切片机截断成半径＝ 3mm、长 4mm 的圆柱状切片。

[0242] 预聚物、聚乳酸组合物的重均分子量 (Mw)、丙交酯含量示于表 1，重复三次 DSC 所得的立体络合物晶体熔点 (Tm)、立体络合物晶体含量 (S)、以及同核去偶 ^{1}H-NMR 所得的无规化率 (R) 示于表 2。

[0243] 实施例 2

[0244] 除了使用三井化学株式会社制“LACEA”来代替实施例 1 中的预聚物（聚 L- 乳酸）之外，其它条件与实施例 1 同样来制造组合物。

[0245] 预聚物、聚乳酸组合物的重均分子量 (Mw)、丙交酯含量示于表 1，重复三次 DSC 所得的立体络合物晶体熔点 (Tm)、立体络合物晶体含量 (S)、以及同核去偶 ^{1}H-NMR 所得的无规化率 (R) 示于表 2。

[0246] 实施例 3

[0247] 除了将引发剂改变为乙二醇之外，进行和实施例 1 同样的操作，得到组合物。预聚物、聚乳酸组合物的特性示于表 1 和表 2。

[0248] 实施例 4

[0249] 在实施例 1 中制造的聚乳酸组合物 100 重量份中，在氮气气氛下，混合 0.5 重量份的粉碎成平均粒径为 3 微米的 3,5- 双（甲氧基羰基）苯磺酸四丁基鏻盐。

[0250] 之后，用料筒温度 220℃的双螺杆挤出机熔融混炼，在模头温度 220℃、流延速度 10m/ 分钟下熔融挤出成 210μm 的膜状。将挤出的膜使用镀铂线状电极，通过静电流延法密合、固化在镜面冷却鼓表面。

[0251] 所得膜的厚度均匀性为良好合格水平，也没有产生针状缺陷等表面缺陷。

[0252] 所得未拉伸膜进一步在 120℃下纵向拉伸 3.6 倍、横向拉伸 3.9 倍，在 150℃下进行热定形制成厚度 15μm 的双轴拉伸膜。

[0253] 对膜试样进行 DSC 测定，结果是立体络合物晶体含量为 100％，通过广角 X 射线衍射法所得的结晶度为 45％，雾度为 1％，强度 (MD/TD) 为 54/55MPa，伸长率 (MD/TD) 为 71/72％，收缩率按 (MD/TD) 平均计为 3％的良好膜。

[0254] 实施例 5

[0255] 将实施例 2 中制造的聚乳酸组合物在 110℃下真空干燥 5 小时后，使用带有双螺杆挤出机的熔融纺丝机在 230℃下熔融，以 250g/ 分钟从具有 168 个 0.40Φ 的排出口的喷丝头排出。

[0256] 由排出正下方的纺丝筒冷却后，集束并加润滑剂，以 1000m/ 分钟的速度卷取未拉伸丝。

[0257] 该未拉伸丝在差示扫描量热计 (DSC) 测定中显示立体络合物晶体的单一熔融峰，熔点为 219℃。

[0258] 将该未拉伸丝在 70℃下拉伸 3.5 倍，并继续在 180℃下进行热定形，得到 879dTex/168fil 的聚乳酸纤维。纤维强度为 4.2cN/dTex，150℃的热收缩率为 2.5％，是衣料用途中所需的足够强度。

[0259] 将所得纤维制成筒网，在 175℃下进行熨烫试验，结果未产生破裂开孔、粗硬化、皱缩等，具有充分的耐热性。

[0260] 实施例 6

[0261] 将实施例 1 ～ 3 中所得的聚乳酸组合物分别在 110℃下干燥 5 小时，使用注射成型机（住友重机械工业株式会社制 SG150U 型），在料筒温度 220℃、模具温度 110℃、成型周期为 100 秒的条件下制成厚 3mm 的 ASTM 测定用成型片。

[0262] 此外，将可靠且无变形地得到试验片的最短时间作为成型周期。所得成型片的外

观均良好无问题。试验片均在DSC中显示了219、218、219℃的单一晶体熔点(Tm)。

[0263] 比较例1

[0264] (工序(1))

[0265] 将具有真空配管、氮气配管、催化剂、光学纯度为99.5%的D-丙交酯溶液添加配管、醇引发剂添加配管的带FULL ZONE桨叶的立式搅拌槽(40L)进行氮置换后,加入L-丙交酯30重量份、硬脂醇0.9重量份、辛酸锡6.1×10^{-3}重量份。

[0266] 在氮压力106.4kPa的气氛下,在升温至150℃、内容物熔解的时刻,开始搅拌并将内部温度进一步升温至190℃。由于内部温度超过180℃时反应开始,因此开始冷却,将内部温度保持在185℃～190℃继续反应1小时。然后一边搅拌一边在氮压力106.4kPa、内部温度200℃～210℃下进行0.5小时反应,得到预聚物(聚L-乳酸)。

[0267] (工序(2))

[0268] 然后,将内部压力从常压缓缓减压至600Pa并保持30分钟除去L-丙交酯。

[0269] (工序(3))

[0270] 将内部压力用氮恢复至常压,同时添加D-丙交酯(株式会社武藏野化学研究所制、纯度99.9%)30重量份,在内部温度220℃下进行1小时反应,得到聚乳酸组合物。

[0271] (工序(4))

[0272] 然后,转移至无轴笼型反应装置中,在230℃进行L和D-丙交酯的除去1小时。聚乳酸组合物的重均分子量、丙交酯含量示于表1,重复三次DSC测定的结果和无规化率(R)示于表2。

[0273] 表1

[0274]

	预聚物		聚乳酸组合物	
	Mw	丙交酯含量(PPM)	Mw	丙交酯含量(PPM)
实施例1	10.1×10^{-4}	1020	16.5×10^{-4}	1660
实施例2	14.6×10^{-4}	0	18.8×10^{-4}	880
实施例3	15.1×10^{-4}	1440	20.8×10^{-4}	1790
比较例1	——	——	16.7×10^{-4}	3660

[0275] 表2

[0276]

	Tm(℃)	S(%)	R(%)
实施例1	220、220、219	100、100、100	0.54
实施例2	222、219、219	100、100、100	0.48
实施例3	214、213、213	100、100、100	0.67
比较例1	193、193、192	100、100、100	2.89

[0277] 实施例 7

[0278] 从具有冷却馏出管的聚合反应容器的原料加入口，在氮气流下加入 L- 丙交酯 100 重量份和硬脂醇 0.15 重量份。接着将反应容器内进行氮置换 5 次，在 190℃使 L- 丙交酯熔融。在 L- 丙交酯完全熔融的时刻，从原料加入口同时添加 2- 乙基己酸锡 0.05 重量份和甲苯 500μL，在 190℃下进行 1 小时开环聚合，得到聚 L- 乳酸。

[0279] 开环聚合结束后，将反应容器内减压至 133kPa，从体系内除去剩余的 L- 丙交酯。

[0280] 接着在氮气流下从原料加入口加入 D- 丙交酯 100 重量份。将反应容器维持在 190℃，继续开环聚合反应 2 小时。重合结束后将反应容器升温至 230℃，减压至 133kPa 的同时除去剩余的 D- 丙交酯。最后从反应容器的排出口将聚乳酸组合物以非晶单纱形式排出，进行水冷并切断成粒状。L- 丙交酯刚开环聚合后和刚排出后的聚乳酸组合物的 Mw 示于表 3。另外，将 L/D 一并示于表 3。

[0281] 将上述方法所得的聚乳酸组合物的非晶单纱在加热至 180℃的热风循环型干燥机中静置 1 小时。所得聚乳酸组合物的重复三次 DSC 测定的结果和立体络合物晶体含量 (S) 示于表 4。

[0282] 将上述操作所得的聚乳酸组合物切片，在 110℃下真空干燥 5 小时后，使用带有双螺杆挤出机的熔融纺丝机在 230℃下熔融，以 250g/ 分钟从具有 168 个 0.40Φ 的排出口的喷丝头排出。

[0283] 在排出正下方的纺丝筒中，用 10℃的冷风冷却，纺丝头组件下 2m 处的丝条温度为 100℃以下，是结晶开始温度以下。将丝条集束并加润滑剂，以 1000m/ 分钟的速度卷取未拉伸丝。

[0284] 该未拉伸丝在 DSC 测定中显示立体络合物晶体的单一熔融峰，立体络合物晶体含量 (S) 为 100%，立体络合物结晶比率 (Cr 率) 为 0%，熔点为 220℃。

[0285] 将该未拉伸丝在 70℃下拉伸 3.5 倍，然后在 180℃下进行热定形，得到 879dtex/168fil 的聚乳酸纤维。纤维强度为 3.8cN/dTex，伸长率为 31%，绒毛数为 2，DSC 测定中显示立体络合物晶体的单一熔融峰，晶体熔融峰温度为 220℃，晶体熔化热为 45J/g，150℃热收缩率为 6.5%，是衣料用途所需的足够强度。

[0286] XRD 测定所得的立体络合物结晶比率 (Cr 率) 为 98%，将所得纤维制成筒网，进行 175℃下的熨烫试验，结果未发生破裂开孔、粗硬化、皱缩等，具有充分的耐熨烫性 (○)。

[0287] 实施例 8

[0288] 将实施例 7 中的纺丝温度、拉伸温度、拉伸倍率、热定形温度改变为表 5 中的条件，进行纺丝、拉伸、热定形。

[0289] 该未拉伸丝在 DSC 测定中显示立体络合物晶体的单一熔融峰，立体络合物晶体含量 (S) 为 100%，立体络合物结晶比率 (Cr) 为 0%，熔点为 220℃。

[0290] 对这些所得纤维的物性、150℃热收缩率、绒毛数、175℃熨烫耐热性进行评价。结果总结示于表 5。

[0291] 实施例 9

[0292] 除了将硬脂醇 0.15 重量份改变为 0.2 重量份之外，进行与实施例 7 同样的操作。结果示于表 3 ～表 5。

[0293] 比较例 2

[0294] 从具有冷却馏出管的聚合反应容器的原料加入口，在氮气流下加入 L- 丙交酯 100 重量份和硬脂醇 0.15 重量份。接着将反应容器内进行氮置换 5 次，在 190℃使 L- 丙交酯熔融。在 L- 丙交酯完全熔融的时刻，从原料加入口同时添加 2- 乙基己酸锡 0.05 重量份和甲苯 500μL，在 190℃下进行 1 小时开环聚合，得到聚 L- 乳酸。

[0295] 开环聚合结束后，将反应容器内减压至 133kPa，从体系内除去剩余的 L- 丙交酯。

[0296] 另一方面，从具有冷却馏出管的聚合反应容器的原料加入口，在氮气流下加入 D- 丙交酯 100 重量份和硬脂醇 0.15 重量份。接着将反应容器内进行氮置换 5 次，在 190℃使 D- 丙交酯熔融。在 D- 丙交酯完全熔融的时刻，从原料加入口同时添加 2- 乙基己酸锡 0.05 重量份和甲苯 500μL，在 190℃下进行 1 小时开环聚合，得到聚 D- 乳酸。

[0297] 开环聚合结束后，将反应容器内减压至 133kPa，从体系内除去剩余的 D- 丙交酯。

[0298] 将上述操作所得的聚 L- 乳酸 50 重量份、聚 D- 乳酸 50 重量份、和株式会社 ADEKA 制磷酸酯金属盐“ADKSTAB NA-21”0.2 重量份，使用双螺杆挤出机，在 225℃、滞留时间为 3 分钟的条件下进行混炼，从而制造立体络合物聚乳酸组合物。

[0299] 使用所得的组合物，和实施例 7 同样地进行纺丝、拉伸、热定形，并尝试纤维化，结果热定形时频发热熔融粘着、断丝，不能得到良好的纤维。

[0300] 该未拉伸丝在 DSC 测定中显示 2 个熔融峰，立体络合物晶体含量 (S) 为 95%，立体络合物结晶比率为 15%，熔点为 209℃。由于未得到良好的拉伸丝，故而无法进行强度、伸长率和热收缩率的物性测定。

[0301] 比较例 3

[0302] 在比较例 2 中，仅将热定形条件改变为不出现熔融粘着、断丝的 155℃。该未拉伸丝在 DSC 测定中显示 2 个熔融峰，立体络合物晶体含量 (S) 为 95%，立体络合物结晶比率为 15%，熔点为 210℃。

[0303] 所得纤维的强度为 2.6cN/dTex、伸长率为 32%，立体络合物晶体含量 (S) 为 95%，但立体络合物结晶比率超过 65%，175℃熨烫耐热性不合格。

[0304] 实施例 10

[0305] 除了在聚乳酸组合物每 100 重量份中共混 Tinubin840(CibaSpeciality Chemicals 制)0.2 重量份之外，与实施例 9 同样地进行纺丝、拉伸、热定形。

[0306] 纤维强度为 3.8cN/dTex、伸长率为 30%、立体络合物晶体含量 (S)、立体络合物结晶比率 (Cr 率) 均为 100%、晶体熔化热为 46J/g、热收缩率为 6%、175℃熨烫耐热性良好。

[0307] 实施例 11

[0308] 除了在聚乳酸组合物每 100 重量份中共混 0.5 重量份 Irganox1330(Ciba Speciality Chemicals 制) 和 0.2 重量份 Irgafos168(Ciba SpecialityChemicals 制) 来代替 0.2 重量份 Tinubin840(Ciba Speciality Chemicals 制) 之外，与实施例 10 同样地进行纺丝、拉伸、热定形。

[0309] 纤维强度为 3.9cN/dTex、伸长率为 32%、立体络合物晶体含量 (S)、立体络合物结晶比率均为 100%、晶体熔化热为 45J/g、热收缩率为 5%、175℃熨烫耐热性良好。

[0310] 表 3

[0311]

	聚 L- 乳酸（聚 D- 乳酸）Mw $\times 10^4$	聚乳酸组合物 Mw $\times 10^4$	L/D
实施例 7 组合物	11.6	15.8	58.5/41.5
实施例 9 组合物	17.5	19.1	64.3/35.7
比较例 2 组合物	11.9(PLLA) 18.0(PDLA)	15.0	49.8/50.2

[0312] 表 4

[0313]

	扫描次数	ΔHb(J/g)	S(%)	晶体熔点(℃)
实施例 7 组合物	第 1 次	59.2	100	220
	第 2 次	50.1	100	219
	第 3 次	47.7	100	218
实施例 9 组合物	第 1 次	60.2	100	219
	第 2 次	55.4	100	219
	第 3 次	51.2	100	218
比较例 2 组合物	第 1 次	32.1	90	205
	第 2 次	29.9	95	198
	第 3 次	28.5	100	193

[0314] 表 5

[0315]

		实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 2	比较例 3
制丝条件	纺丝温度(℃)	230	240	250	230	230
	拉伸温度(℃)	70	75	90	70	70
	热定形温度(℃)	180	185	185	180	155
拉伸丝物性	Cr 率(%)	98	100	100	75	65
	晶体熔融温度(℃)	218	219	219	205	203
	晶体熔化热(J/g)	45	46	46	35	30
	强度(cN/dTex)	3.9	3.9	3.8	注 1	3.5
	伸长率(%)	31	30	27	注 1	32
	绒毛数（个）	2	3	3	多数	21
	150℃热收缩率(%)	4.5	5	4.5	注 1	10.5
	耐熨烫性	○	○	○	×	×

[0316] 注 1 :不可拉伸

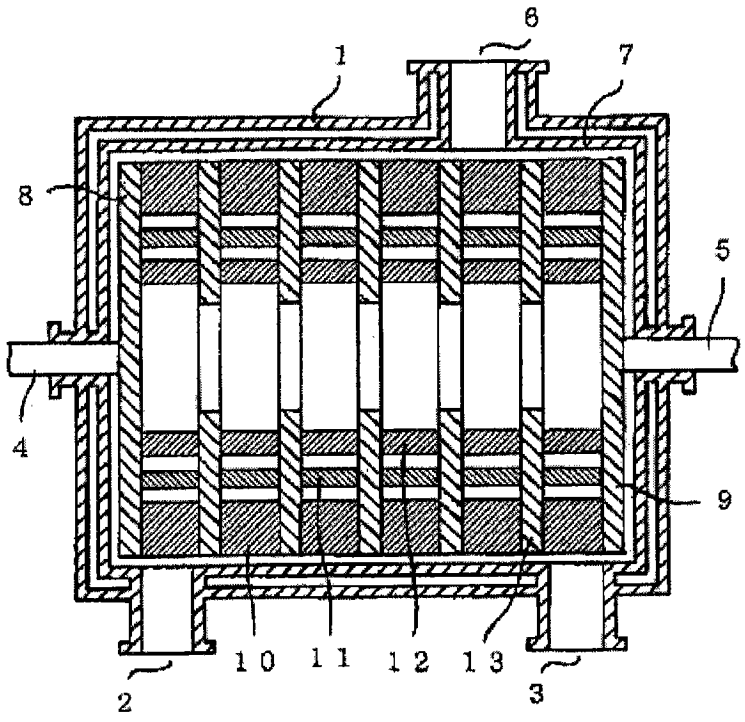


图 1

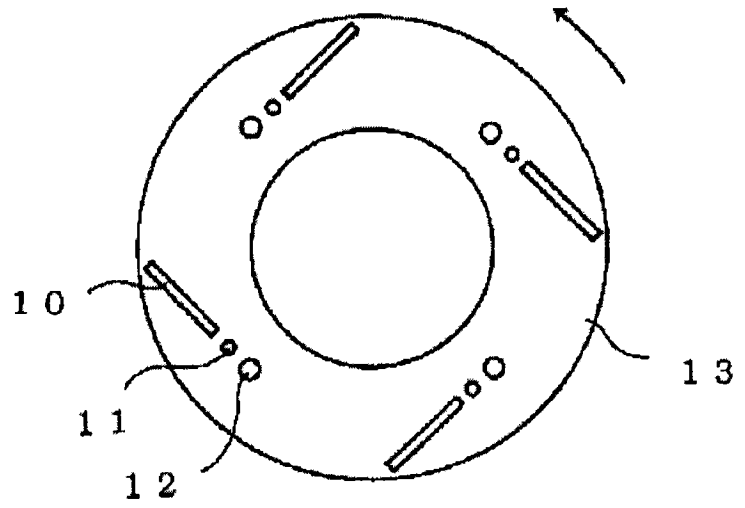


图 2