

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：096132898

※申請日期：96 年 09 月 04 日

※IPC 分類：D01F 6/92
D03D 15/00
D04H 1/42

一、發明名稱：

(中) 聚乳酸纖維、其製造方法、以及其製品
(英)

二、申請人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 帝人股份有限公司
(英) TEIJIN LIMITED

代表人：(中) 1. 大八木成男
(英)

地 址：(中) 日本國大阪府大阪市中心區南本町一丁目六番七號
(英) 6-7, Minamihommachi 1-chome, Chuo-ku, Osaka-shi, Osaka 541-0054 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

2. 姓 名：(中) 武藏野化學研究所股份有限公司
(英) MUSASHINO CHEMICAL LABORATORY, LTD.

代表人：(中) 1. 濱野一衛
(英)

地 址：(中) 日本國東京都中央區京橋一丁目一番一號
(英) 1-1, Kyobashi 1-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-0031 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 池龜綠
(英) IKEGAME, MIDORI

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 松田貴曉
(英) MATSUDA, TAKAAKI

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 唐振
(英) TO, SHIN
國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2006/09/04 ; 2006-238928 ☒ 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：聚乳酸纖維、其製造方法、以及其製品
本發明之目的係提供一種聚乳酸所組成的強度、耐熱性、耐熱收縮性優異之纖維及其製造方法。

本發明係一種纖維及其製造方法，其特徵為含有 (i) 重量平均分子量為 5 萬～30 萬之聚 L-乳酸 (A 成份)、(ii) 重量平均分子量為 5 萬～30 萬之聚 D-乳酸 (B 成份) 及 (iii) A 成份與 B 成份之合計每 100 重量份為 0.01～5 重量份之磷酸酯金屬鹽 (C 成份) 之組成物所組成，強度為 2.5～10cN/dTex。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種聚乳酸所組成之具有實用上的強度、耐熱性、低熱收縮性之纖維及其製造方法。又，本發明係關於該纖維所組成之纖維製品。

【先前技術】

近年來，因地球保護之目的，於自然環境下被分解之生物分解性聚合物被注視，於世界上被研究。已知生物分解性聚合物係聚羥基丁酸酯、聚己內酯、脂肪族聚酯、聚乳酸。此等可熔融成形，亦被期待作為廣泛性聚合物。此等中之聚乳酸的該原料之乳酸或是丙交酯可由天然物製造，故並不是單純組成之生物分解性聚合物，亦被檢討利用作為考慮到地球環境之廣泛性聚合物。聚乳酸係透明性高、強韌，但是於水存在下容易被加水分解，廢棄後，不污染環境分解，故被期待作為環境負擔少之廣泛用聚合物。

聚乳酸之熔點係於 $150 \sim 170^{\circ}\text{C}$ 之範圍，作為衣料用纖維使用時，可熨的溫度限於低溫。又，作為產業用纖維使用時，製造溫度約為 150°C 之高溫被曝曬之膠資材與樹脂塗佈抹布亦有不適合的問題。

另一方面，已知僅 L-乳酸單位組成之聚 L-乳酸（以下，略稱為 PLLA。）與僅 D-乳酸單位組成之聚 D-乳酸（以下，略稱為 PLLA。）經由於溶液或是熔融狀態下混合，立體絡合物聚乳酸被形成（非專利文獻 1）。已

知該立體絡合物聚乳酸之 PLLA 與 PDLA 相比，於高熔點下顯示高結晶性。對於使用立體絡合物聚乳酸之纖維，進行各種檢討。

例如，專利文獻 1 中，揭示將含有聚 L- 乳酸與聚 D- 乳酸等莫耳量之組成物熔融紡絲之立體絡合物聚乳酸纖維，但是耐熱性不充份，實用上提供並不充份。

又，非專利文獻 2 中，依據熔融紡絲製得之立體絡合物聚乳酸纖維者被記載。該文獻中，記載將聚 L- 乳酸與聚 D- 乳酸知熔融混合物熔融紡絲之未延伸絲於熱處理下，製得立體絡合物纖維者，但是熱處理時之纖維內部分子配向變為緩和，製得之纖維強度僅止於 2.3 cN/dTex。

該以往之立體絡合物之形成方法係將聚 L- 乳酸與聚 D- 乳酸之混合物紡絲製得之非結晶未延伸絲，進行延伸、熱處理。即，以往技術係欲使立體絡合物充份成長，以聚 L- 乳酸或聚 D- 乳酸之單結晶之熔點以上之溫度進行熱處理較為有效的理念下，以比單獨結晶之熔點更高之溫度實施熱處理為主流。確實，於立體絡合物產生之該高溫熱處理為有效，但是於高溫下熱處理，則絲之部份產生熔解，具有絲粗硬化或是低強度化之問題。

對於該問題，專利文獻中，於紡絲線上由聚乳酸之熔融體一口氣形成立體絡合物之方法被提案。例如，於紡絲速度 4,000m/分 之高速下紡絲，依據廣角 X 線繞射法（XRD）測定之立體化率為 10～35% 之結晶化未延伸絲，進行 1.4～2.3 倍之延伸，改善絲之部份熔黏被揭示。又，

亦殘留欲實施該方法於約 3,000m/分之紡速不充份，必須以於 5,000m/分以上之紡速下紡絲之特殊得設備等之工業上實施必須超越之問題點。該提案中耐熱性之評價係關於可見對於纖維之圓型針織以 17℃ 之熨燙，針織布破裂、粗硬化所謂之激烈變化，關於衣料用纖維中衣料之抽縮一點也不被檢討、關於耐熱性之檢討不充份。因此，立體化率由 0%之未延伸絲，具有高的立體化率，製造強度及耐熱收縮性優異之技術未被完成為現狀。

又，專利文獻 3 中提案於紡絲牽伸 ≥ 50 、拉伸速度 $\geq 300\text{m/分}$ 下熔融紡絲之未延伸絲一旦捲繞 (cylindrical drum) 後，進行延伸，或不捲繞而進行 2.8 倍延伸，藉由以 120~180℃ 熱處理，具有聚乳酸單體結晶與 190℃ 以上之立體絡合物結晶的 2 個峰之具有 200℃ 的耐熱性之纖維。

另一方面專利文獻 4 中揭案立體絡合物形成可能的聚乳酸中含有作為結晶核劑之磷酸酯金屬鹽，提高成形品之耐熱性及耐衝擊性。

(專利文獻 1) 特開昭 63-241024 號公報

(專利文獻 2) 特開 2003-293220 號公報

(專利文獻 3) 特開 2005-23512 號公報

(專利文獻 4) 特開 2003-192884 號公報

(非專利文獻 1) Macromolecules, 24, 5651 (1991)

(非專利文獻 2) Seni Gakkai Preprints (1989)

【發明內容】

本發明之目的係提供一種聚乳酸所組成的強度、耐熱性、耐熱收縮性優異之纖維及其製造方法。又，本發明之其他目的係提供來自該纖維組成之纖維製品。

本發明人等，發現將聚 L- 乳酸（A 成份）與聚 D- 乳酸（B 成份）熔融紡絲時，使磷酸酯金屬鹽（C 成份）存在，可製得實質上之來自非晶之立體絡合物組成之未延伸絲。又，該未延伸絲，發現即使延伸，起因於聚 L- 乳酸與聚 D- 乳酸之低溫度的溶解峰無法被觀測。又，發現延伸絲即使於高溫下熱處理，無法看見聚乳酸之部份溶解，以完成本發明。

即，本發明之纖維，其特徵為含有（i）重量平均分子量為 5 萬～30 萬之聚 L- 乳酸（A 成份）、（ii）重量平均分子量為 5 萬～30 萬之聚 D- 乳酸（B 成份）及（iii）A 成份與 B 成份與之合計每 100 重量份為 0.01～5 重量份之磷酸酯金屬鹽（C 成份）之組成物所組成，強度為 2.5～10 cN/dTex。

又，本發明之纖維的製造方法，其特徵為含有（1）將含有（i）重量平均分子量為 5 萬～30 萬之聚 L- 乳酸（A 成份）、（ii）重量平均分子量 5 萬～30 萬之聚 D- 乳酸（B 成份）及（iii）A 成份與 B 成份之合計每 100 重量份為 0.01～5 重量份之磷酸酯金屬鹽（C 成份）之組成物熔融紡絲，製得未延伸絲之步驟，

（2）將未延伸絲延伸，製得延伸絲之步驟及

(3) 將延伸絲於 150~220℃ 下，進行熱處理之步驟。

用以實施本發明之最佳形態

(纖維之製造方法)

本發明之纖維係將含有聚 L-乳酸 (A 成份)、聚 D-乳酸 (B 成份) 及磷酸酯金屬鹽 (C 成份) 之組成物熔融紡絲製得未延伸絲之步驟、

(2) 延伸未延伸絲製得延伸絲之步驟及

(3) 將延伸絲於 150~220℃ 下藉由熱處理之步驟可製造。

(聚 L-乳酸：A 成份)

聚 L-乳酸係由主要的 L-乳酸單位所組成。L-乳酸單位係來自 L-乳酸之重覆單位。聚 L-乳酸係含有最佳為 90~100 莫耳%、較佳為 95~100 莫耳%、更佳為 98~100 莫耳%之 L-乳酸單位。其他之重覆單位具有 D-乳酸單位、乳酸以外之單位。D-乳酸單位及乳酸以外之單位，最佳為 0~10 莫耳%、較佳為 0~5 莫耳%、更佳為 0~2 莫耳%。

乳酸以外之單位係選自例如乙二醇酸、己內酯、丁內酯、丙內酯等之羥基羧酸類、乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丙二醇、1,5-丙二醇、己二醇、辛二醇、癸二醇、十二烷二醇、碳數為 2~30 之脂肪族二醇類、琥珀酸、馬來酸、己二酸、碳數 2~30 之脂肪酸二羧酸、

對苯二甲酸、異苯二甲酸、羥基安息香酸、對苯二酚等芳香族二醇、芳香族二羧酸等之 1 種以上的來自聚合物之單位。

聚 L-乳酸係具有最佳之結晶性。熔點最佳為 150～190℃，較佳為 160～190℃。滿足此等之條件，則因為可使高熔點之立體絡合物結晶形成，且可提升結晶化度。

聚 L-乳酸之重量平均分子量，最佳為 5 萬～30 萬，較佳為 10 萬～25 萬。

（聚 D-乳酸：B 成份）

聚 D-乳酸係由主要的 D-乳酸單位所組成。D-乳酸單位係來自 D-乳酸之重複單位。聚 D-乳酸係含有最佳為 90～100 莫耳%、較佳為 95～100 莫耳%、更佳為 98～100 莫耳%之 D-乳酸單位。其他之重複單位具有 L-乳酸單位、乳酸以外之單位。L-乳酸單位及乳酸以外之單位，最佳為 0～100 莫耳%、較佳為 0～5 莫耳%、更佳為 0～2 莫耳%。

乳酸以外之單位係選自例如乙二醇酸、己內酯、丁內酯、丙內酯等之羥基羧酸類、乙二醇、1,3-丙二醇、1,2-丙二醇、1,4-丙二醇、1,5-丙二醇、己二醇、辛二醇、癸二醇、十二烷二醇、碳數為 2～30 之脂肪族二醇類、琥珀酸、馬來酸、己二酸、碳數 2～30 之脂肪酸二羧酸、對苯二甲酸、異苯二甲酸、羥基安息香酸、對苯二酚等芳香族二醇、芳香族二羧酸等之 1 種以上的來自聚合物之單位。

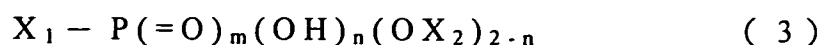
聚 D-乳酸係具有最佳之結晶性。熔點最佳為 150～190℃，較佳為 160～190℃。滿足此等之條件，則可因為使高熔點之立體絡合物結晶形成，且可提升結晶化度。

聚 D-乳酸之重量平均分子量，最佳為 5 萬～30 萬，較佳為 10 萬～25 萬。

聚 L-乳酸或是聚 D-乳酸係以將 L-乳酸或是 D-乳酸直接脫水縮合之方法製造或是將 L-乳酸或是以聚 D-乳酸一次脫水環化為丙交酯後之開環聚合之方法製造。此等之方法使用的觸媒係可例示辛酸錫、氯化錫、錫之烷氧基金屬等之 2 價的錫化合物、氧化錫、氧化丁基錫、氧化乙基錫等 4 價之錫化合物、金屬錫、鋅化合物、鋁化合物、鈣化合物、鐳系化合物等。

聚 L-乳酸及聚 D-乳酸係將聚合時被使用之聚合溶媒以溶劑洗淨除去或是預先使觸媒活性不活性化為佳。為了使觸媒活性不活性化，可使用觸媒失活劑。

觸媒失活劑例如具有亞胺基，且可與金屬聚合觸媒配位之螯合劑配位子之群所組成之有機配合體、磷含氧酸、磷含氧酸酯及式 (3) 所表示之有機磷含氧酸化合物群所選出之至少 1 種。觸媒失活劑於聚合結束後之時，觸媒中之金屬元素每 1 當量，最佳為添加 0.3～20 當量，較佳為 0.4～15 當量，更佳為 0.5～10 當量。



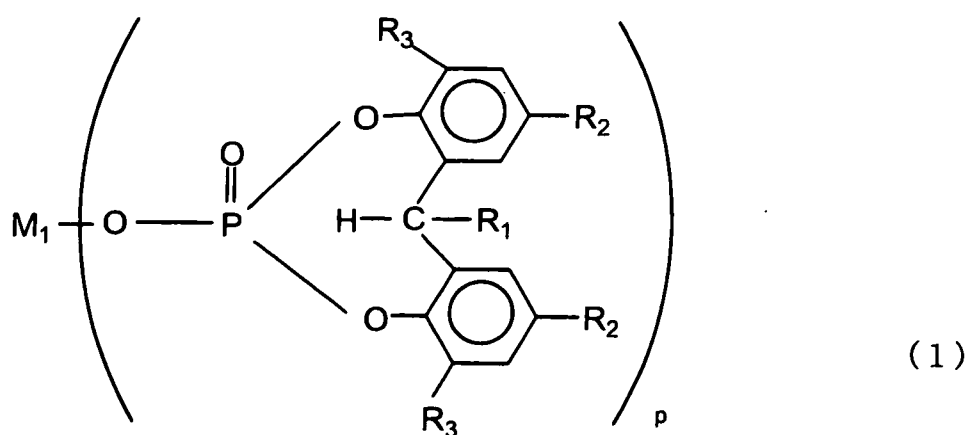
式中，m 係 0 或是 1，n 係 1 或是 2，X₁ 及 X₂ 各自獨立地表示為可具有碳數 1～20 之取代基之烴基。烴例如甲

基、乙基、丙基、丁基等之碳數 1~20 之烷基。

聚 L-乳酸及聚 D-乳酸中之金屬離子含有量係由 20ppm 以下為纖維之耐熱性、耐水解性之觀點為佳。金屬離子含有量係選自鹼土類、稀土類、第三週期之遷移金屬、鋁、鎳、錫及鉍中之金屬的各種含有量為 20ppm 以下為佳。

(磷酸酯金屬鹽：C 成份)

磷酸酯金屬鹽 (C 成份) 例如最佳為下述式 (1) 或是 (2) 所表示之化合物。磷酸酯金屬鹽係可使用 1 種類或是合併使用負數種類。



式 (1) 中， R_1 係表示氫原子或是碳數 1~4 之烷基。 R_1 所表示之碳數 1~4 之烷基例示如甲基、乙基、n-丙基、iso-丙基、n-丁基、sec-丁基、iso-丁基等。

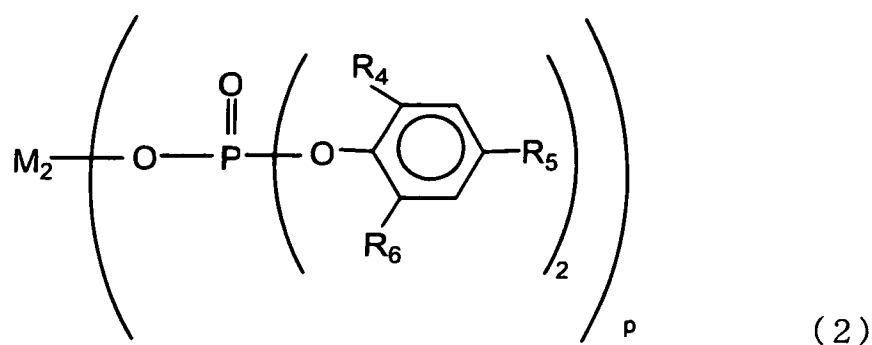
R_2 、 R_3 各自獨立地表示為氫原子或是碳數 1~12 之烷基。

碳數 1~12 之烷基例如甲基、乙基、n-丙基、iso-丙基、n-丁基、sec-丁基、iso-丁基、tert-丁基、戊基、tert-戊基、己基、庚基、辛基、iso-辛基、tert-

辛基、2-乙基己基、壬基、iso-壬基、癸基、iso-癸基、tert-癸基、十一烷基、十二烷基、tert-十二烷基等。

M_1 係表示鈉、鉀、鋰等之鹼金屬原子或是鎂、鈣等之鹼土類金屬原子。 P 係表示 1 或是 2。

式 (1) 所表示之磷酸酯金屬鹽中最佳為例如 R_1 為氫原子， R_2 、 R_3 同為 tert-丁基。



式 (2) 中 R_4 、 R_5 、 R_6 各自獨立地表示為氫原子、碳數 1~12 之烷基。碳數 1~12 之烷基例如甲基、乙基、n-丙基、iso-丙基、n-丁基、sec-丁基、iso-丁基、tert-丁基、戊基、tert-戊基、己基、庚基、辛基、iso-辛基、tert-辛基、2-乙基己基、壬基、iso-壬基、癸基、iso-癸基、tert-癸基、十一烷基、十二烷基、tert-十二烷基等。

M_2 係表示鈉、鉀、鋰等之鹼金屬原子或是鎂、鈣等之鹼土類金屬原子。 p 係表示 1 或是 2。

式 (2) 所表示之磷酸酯金屬鹽中最佳為例如 R_4 、 R_6 為甲基， R_5 為 tert-丁基。磷酸酯金屬鹽例如 (股份有限公司) ADEK 製之商品名、NA-11。磷酸酯金屬鹽係可藉由公知之方法合成。

如特開 2003-192884 號公報記載所述，式（1）或是式（2）所表示之化合物係聚乳酸之結晶核劑之已知的化合物。又，本發明中，式（1）、式（2）中 M_1 及 M_2 ，其特徵為鹼金屬原子或是鹼土類金屬原子。式（1）、式（2）中之 M_1 及 M_2 為鋁等之其他之金屬時，化合物本身之耐熱性低、紡絲時產生昇華物，紡絲不易。

磷酸酯金屬鹽（C 成份），平均一次粒淨最佳為 $0.01 \sim 10 \mu m$ ，較佳為 $0.05 \sim 7 \mu m$ 。粒徑比 $0.01 \mu m$ 更小，於工業上實行不易，亦不必為如此小。且大於 $10 \mu m$ 時，紡絲、延伸時，斷絲之頻率為高。

磷酸酯金屬鹽（C 成份）之含有量係聚 L-乳酸（A 成份）與聚 D-乳酸（B 成份）之合計每 100 重量份為 $0.01 \sim 5$ 重量份，最佳為 $0.05 \sim 5$ 重量份，較佳為 $0.05 \sim 4$ 重量份，特別佳為 $0.1 \sim 3$ 重量份。比 0.01 重量份更少量，則所期望之效果幾乎不被認定。且使用比 5 重量份多量，則纖維成形時，引起熱分解、引起斷絲為不佳。

聚 L-乳酸（A 成份）與聚 D-乳酸（B 成份）之比係 A 成份/B 成份（重量），最佳為 $40/60 \sim 60/40$ ，較佳為 $45/55 \sim 55/45$ ，更佳為 $50/50$ 。

A 成份、B 成份及 C 成份之混合係可使用以往公知之各種方法。例如，將 A 成份、B 成份及 C 成份，可使用滾筒、V 型攪拌機、高速混合製程機、諾塔混合機、萬馬力機、混練滾筒、1 軸或是 2 軸之擠壓機等混合。

由此製得之組成物係亦可經由被熔融混合、維持原狀

或是計量幫浦等移送於紡絲裝置。熔融混合之溫度，比製得知立體絡合物聚乳酸之熔點高之溫度為佳，比 220℃ 較高為佳。又，一旦由顆粒狀亦可供給紡絲裝置。顆粒狀長係 1~7mm，長徑 3~5mm，短徑 1~4mm 為佳。顆粒狀之形狀係零散物為佳。被顆粒狀組成之組成物使用連成型與 1 軸或是 2 軸擠壓型等之一般之熔融擠壓機，亦可移送於紡絲裝置。

立體絡合物之結晶形成時，A 成份及 B 成份充份混合為重要，於所謂剪應力下混合為佳。

組成物可含有碳化二亞胺化合物。藉由含有碳化二亞胺化合物製得之熱分解性，耐水解性提升。

碳化二亞胺化合物被例示如二環己基碳化二亞胺、二異丙基碳化二亞胺、二異丁基碳化二亞胺、二辛基碳化二亞胺、辛基癸基碳化二亞胺、二-*tert*-丁基碳化二亞胺、二苄基碳化二亞胺、二苯基碳化二亞胺、N-十八烷基-N'-苯基碳化二亞胺、N-苄基-N'-苯基碳化二亞胺、N-苄基-N'-三碳化二亞胺、二-*o*-甲苯甲基碳化二亞胺、二-*p*-甲苯甲基碳化二亞胺、雙(*p*-胺苯基)碳化二亞胺、雙(*p*-氯苯基)碳化二亞胺、雙(*o*-氯苯基)碳化二亞胺、雙(*o*-乙基苯基)碳化二亞胺、雙(*p*-乙基苯基)碳化二亞胺、雙(*o*-異丙基苯基)碳化二亞胺、雙(*p*-異丙基苯基)碳化二亞胺、雙(*o*-異丁基苯基)碳化二亞胺、雙(*p*-異丁基苯基)碳化二亞胺、雙(2,5-二氯苯基)碳化二亞胺、雙(2,6-二甲基苯

基) 碳化二亞胺、雙(2,6-二乙基苯基) 碳化二亞胺、雙(2-乙基-6-異丙基苯基) 碳化二亞胺、雙(2-丁基-6-異丙基苯基) 碳化二亞胺、雙(2,6-異丙基苯基) 碳化二亞胺、雙(2,6-二-tert-丁基苯基) 碳化二亞胺、雙(2,4,6-三甲基苯基) 碳化二亞胺、雙(2,4,6-三異丙基苯基) 碳化二亞胺、雙(2,4,6-三丁基苯基) 碳化二亞胺、二 β 萘基碳化二亞胺、N-三-N'-環己基碳化二亞胺、N-三-N'-苯基碳化二亞胺、p-苯撐雙(o-甲苯甲基碳化二亞胺)、p-苯撐雙(環己基碳化二亞胺)、p-苯撐雙(p-氯苯基碳化二亞胺)、2,6,2',6'-四異丙基二苯基碳化二亞胺、六甲撐雙(環己基碳化二亞胺)、乙撐雙(苯基碳化二亞胺)、乙撐雙(環己基碳化二亞胺)等之單或是聚碳化二亞胺化合物。

關於市面上販售之聚碳化二亞胺化合物可例示如藉由日清紡織(股份有限公司)市面上被販售之 carbodilite 的商品名被販售之 carbodilite LA-1 或是 H MV-8CA 等。

組成物係於 260℃ 中熔融時之重量平均分子量之降低為 20% 以下為佳。於高溫下之分子量降低激烈，則紡絲不僅不易，製得之絲的物性降低為不佳。

又，組成物之水分率係 100ppm 以下為佳。水分率高，則聚 L-乳酸成份與聚 D-乳酸成份之加水解被促進，分子量顯著降低，紡絲不僅不易、製得之絲降低為不佳。

又，組成物之殘留丙交酯量係 3,000ppm 以下為佳，

較佳為 1,000ppm 以下，特別佳為 400ppm 以下。依據丙交酯法製得之聚乳酸中之丙交酯熔融紡絲時氣化具有絲斑之原因，故將丙交酯量以控制於 400ppm 以下製得良好的絲之目的為佳。

（ 熔融紡絲 ）

組成物係以擠壓機型與連成型之熔融擠壓機被熔融後，藉由被齒輪幫浦測量，於袋內被過濾後，由被設置噴絲頭之造霧噴頭吐出單絲、多層絲等之紡絲。噴絲頭之形狀、噴絲頭數量並不特別限制，可採用圓形、變形、中間實心、中空等中任一種。被吐出之絲直接被冷卻、固化後，被集束、附加油劑而被捲繞。捲繞速度並不特別限定，於 300～5000m/分 之範圍為佳。又，由延展性之觀點看來，未延伸絲之立體化率為 0%組成之捲繞速度為佳。被捲繞之未延伸絲，之後，被供給於延伸步驟，而紡絲步驟與延伸步驟必定不必要分離，紡絲後一旦不捲繞，進行持續延伸，即使採用直接紡絲延伸法也沒關係。

本發明之纖維，其特徵為藉由熔融紡絲法製得。乾式或是濕式等之溶液紡絲，由工業上的觀點看來，則生產性低，且含有聚 L-乳酸與聚 D-乳酸之溶液的安定性降低，故製得安定之絲不易。

已知形成立體絡合物結晶所組成之聚乳酸中，按照構成成份、組成比及立體絡合物之形成條件，一般表示未達 195℃ 之低溫結晶熔解相（a）與 195℃ 以上之高溫結晶熔解相（b）之至少 2 種的吸熱峰。

本發明中紡絲使用之熔融的組成物係以廣角 X 線繞射法之測定，實質上為非結晶性。又，進行示差掃描熱量分析儀（DSC）測定時，其特徵為不表示低溫結晶熔解相（a）與高溫結晶熔解相（b）之至少 2 種的吸熱峰，表示實質上之立體絡合物結晶之單一熔解峰。又，熔解峰溫度，其特徵為 195℃ 以上。

其結果，其特徵為被紡絲之未延伸絲亦以廣角 X 線繞射法之測定，實質上為非結晶性，於 DSC 測定中，表示實質上之立體絡合物結晶之單一熔解峰。即，未延伸絲係於示差掃描熱量分析儀（DSC）測定中，具有實質上之單一的熔解峰，該熔解峰溫度為 195℃ 以上。依據該本發明之製造方法，未延伸絲形成立體絡合物，但是不含有可形成低溫結晶相的聚 L- 乳酸及或是聚 D- 乳酸相者，則被推定。此等之特徵，起因於纖維含有磷酸酯金屬鹽（C 成份），故以往完全不被預料為有用的特性。又，作成具有該等之單一之熔解峰之未延伸絲，故絲斑少、可給予捲繞性、延伸性中安定步驟。

又，不含有磷酸酯金屬鹽（C 成份）之一般之未延伸絲，於進行示差掃描熱量分析儀（DSC）測定時，聚 L- 乳酸、聚 D- 乳酸之單結晶、立體絡合物結晶之二種之溶解峰被觀測。

（延伸）

延伸係可由 1 段、2 段以上之多段延伸，製造高強度之纖維的觀點看來，延伸倍率，最佳為 3 倍以上，更佳為

4~10 倍。又，延伸倍率過高，則纖維失透白化，故纖維之強度降低。延伸之預熱係藉由滾筒之昇溫外，可藉由平板狀或是針狀之接觸式加熱器、非接觸式熱板、熱媒浴等進行。延伸溫度，最佳為 70~140℃，較佳為 80~130℃。

延伸絲之低溫結晶熔解相（a），實質上完全不被觀察，僅可看見高溫結晶熔解相（b）之單一熔解峰。又，延伸絲之高溫結晶熔解相（b）之熔解開始溫度，最佳為 190℃ 以上，較佳為 200℃ 以上。加上，延伸絲依據廣角 X 線繞射測定之立體絡合物結晶繞射峰之積分強度得到之立體化率（Sc 率）為 90% 以上為高水準。此等之特徵，起因於纖維含有磷酸酯金屬鹽（C 成份），故以往完全不被預想為有用的特性。

（熱處理）

熱處理步驟係熱處理延伸絲之步驟。熱處理係於 150~220℃，最佳為 170~220℃，較佳為 180~220℃ 下進行。熱處理於壓力下進行為佳。熱處理係可於熱輥、接觸式加熱器、非接觸式熱板等下進行。熱處理係可與延伸步驟連續或是分離。藉由熱處理，具有高的立體化率、耐熱收縮性及耐熨性優異，可製得強度為 2.5 cN/dTex 以上之纖維。又，比 150℃ 低溫之熱處理，則無法製得充份的立體化率，故具有耐熱收縮性、耐熨性的問題。

本發明中延伸絲，非具有聚 L-乳酸或是聚 D-乳酸之低溫結晶熔解相，故於聚 L-乳酸或是聚 D-乳酸之結

晶熔點以上之溫度下，即使熱處理，不表示聚 L-乳酸或是聚 D-乳酸之單獨結晶之部份溶解的熱熔黏、斷裂，可比單獨結晶之熔點高為 170℃ 以上，可例如於 190℃ 下熱處理。該結果，表示高的立體化率，可製得強度及耐熱性優異之纖維。該纖維係耐熱性優異，故製造時之熱熔黏等的故障少，耐熱收縮性亦優異。

（纖維）

本發明之纖維係由含有 A 成份、B 成份及 C 成份之組成物所組成，強度為 2.5～10 cN/dTex。關於 A 成份、B 成份及 C 成份係如前述所述。

本發明之纖維的強度，最佳為 2.5 cN/dTex 以上，較佳為 3.8 cN/dTex 以上，更佳為 4.0 cN/dTex 以上。上限越高最佳之實際上約為 10 cN/dTex 所組成。衣料用及產業用使用時，具有 4.0 cN/dTex 以上之強度之纖維係於實用面下之使用範圍廣為佳。

本發明之纖維係於 150℃ 中之熱收縮率，最佳為 0.1～15%，較佳為 0.1～7%，更佳為 0.2～6.5%，極佳為 0.3～6%，特別佳為 0.5～6%。熱收縮率大，則纖維製品以熨為首要，產生於高溫下被曝曬時，收縮變小且實用上不耐用之問題。

本發明之纖維之立體化率，最佳為 90～100%，較佳為 95～100%，更佳為 98～100%。

本發明之纖維於示差掃描熱量分析儀（DSC）測定中，具有實質上之單一之溶解峰，該溶解峰為 195℃ 以上，

依據廣角 X 線繞射法 (XRD) 測定之立體化率為 90% 以上。
。本發明之纖維於 170℃ 下具有耐熨性。

(纖維製品)

本發明之纖維係亦可作為假撚加工、機械變形紗加工、擠壓變形紗加工等之絲加工用之原絲。又，亦可作為長纖維、短纖維及使用短纖維之紡績絲。本發明之纖維的立體化率為高，強度、耐熱性及耐收縮性優異，故可作為織物、編物、不織布等之各種的纖維製品。即，本發明係包含含有本發明之纖維的纖維製品。

具體而言，亦可適合使用於襯衫、寬身束腰女上衣、褲子、外套所謂之衣料用途、杯狀、墊等之衣料資材用途、窗簾、地毯、地蓆、家具等之內部的用途、腰帶、網、繩、工業用布料、袋類、毛毯、多孔過濾材料等之產業資材用途、車輛內裝用途。

本發明之纖維不具有聚 L- 乳酸或是聚 D- 乳酸之單結晶相。

因此，對本發明之纖維所組成之纖維製品即使進行熨燙，無纖維之一部份軟化、熔解、收縮之疑慮。本發明之纖維製品藉由熨燙不損壞布質與觸感及尺寸，故可期待被設想於高溫下之使用之產業用途的展開。

【實施方式】

以下，藉由實施例更具體說明本發明，但是本發明並不限於此等實施例等限定。又，實施例中之各值係以下

述之方法求得。

(1) 還原黏度

將聚合物 0.12g 溶解於 10mL 之四氯乙烷/酚（容量比 1/1）中，測定 35℃ 中之還原黏度。

(2) 重量平均分子量（ M_w ）：

聚合物之重量平均分子量係藉由 GPC（柱溫度 40℃、氯仿），求得與聚苯乙烯標準樣本之比較。

(3) 立體化率（Sc 化率）

使用理化學電機股份有限公司製作 ROTA FLEX RU200B 型 X 線繞射裝置，藉由透過光強度法（transmission method），使用以下之條件，將 X 線繞射圖形紀錄於成像板。求得於被製得之 X 線繞射圖形中赤道方向之繞射強度數據圖表，於此，由 $2\theta = 12.0^\circ$ 、 20.7° 、 24.0° 附近出現之來自立體絡合物結晶之各繞射峰之積分強度的總合 ΣI_{sci} 與 $2\theta = 16.5^\circ$ 附近出現之來自單結晶的繞射峰之積分強度 I_{HM} ，依據下式求得立體化率（Sc 化率）。又， ΣI_{sci} 及 I_{HM} 係如圖 1 所表示，依據減去赤道方向之繞射強度數據圖表中背景及非晶之分散散色以估計。

X 線源：Cu-K α 線（共焦反射鏡）（confocal mirror）

出力：45kV $\times$ 70mA

細縫（slit）：1mm Φ $\sim$ 0.8mm Φ

校正值：120mm

估計時間：10 分

樣本：長 3cm、35mg

Sc 化率： $\Sigma I_{sci} / (\Sigma I_{sci} + I_{HM}) \times 100$

於此， $\Sigma I_{sci} = I_{sci1} + I_{sci2} + I_{sci3}$

I_{sci1} ($i = 1 \sim 3$) 係 2θ 各自 = 12.0° 、 20.7° 、

24.0° 附近之各繞射峰之積分強度

(4) 熔點、結晶熔解峰、結晶熔解開始溫度、結晶熔解焓測定：

使用 TA 儀器公司製作 TA-2920、示差掃描熱量分析儀 DSC。

測定係將試料 10mg 於氮氣氛下、昇溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 下，由室溫昇溫至 260°C 。於第一次掃描下，求得單結晶熔解峰、單結晶熔解（開始）溫度、單結晶熔解焓及立體絡合物結晶熔解峰、立體絡合物結晶熔解（開始）溫度及立體絡合物結晶熔解焓。

(5) 強度、伸度

使用（股份有限公司）Orientec 製作“tensiron”拉伸試驗機，以試料長 25cm、拉伸速度 30cm/分之條件下測定。

(6) 耐熨性

使用測試之纖維，作成 10cm 見方之抹布，以調整為表面溫度為 170°C 之熨斗，進行熨燙 30 秒，藉由抹布形狀、尺寸、觸感之變化以判斷耐熱性。判定使用以下之基準進行。

合格：○ 單絲無熔黏，良好地保持處理前之抹布形狀、尺寸、觸感。

不合格：x 可看見單絲之熔黏或是處理前之抹布的熱變形、硬繃繃之觸感的變化。

(7) 於 150℃ 下之熱收縮測定

依據 JIS L-1013 8.18.2 項 a) 以測定。

製造例 1：聚合物 A1 之製造

將光學純度 99.8%之 L-丙交酯（（股份有限公司）武藏野化學研究所製作）100 重量份加入聚合容器中，將系內進行氮取代後，加入硬脂醇 0.2 重量份、觸媒之辛酸錫 0.05 重量份，進行 190℃、2 小時之聚合，製造聚合物。將該聚合物以 7% 5N 鹽酸之丙酮溶液洗淨，除去觸媒，製得聚合物 A1。製得之聚合物 A1 之還原黏度為 2.92 (mL/g)、重量平均分子量為 19 萬。熔點 (T_m) 為 168℃。結晶化 (T_c) 為 122℃。

製造例 2：聚合物 A2 之製造

將光學純度 99.8%之 L-丙交酯（（股份有限公司）武藏野化學研究所製作）100 重量份加入聚合容器中，將系內進行氮取代後，加入硬脂醇 0.2 重量份、觸媒之辛酸錫 0.05 重量份，進行 190℃、2 小時之聚合，製造聚合物。將該聚合物以 7% 5N 鹽酸之丙酮溶液洗淨，除去觸媒，製得聚合物 A2。製得之聚合物 A2 之還原黏度為 2.65 (mL/g)、重量平均分子量為 20 萬。熔點 (T_m) 為 176℃。結晶化 (T_c) 為 139℃。

實施例 1

(熔融紡絲)

作成聚合物 A1 及聚合物 A2 之碎片，以聚合物 A1/聚合物 A2 = 50/50 (重量比) 之比例，使用 V 型攪拌機、碎片混合後，於 110℃ 下減壓乾燥 5 小時。於該碎片 100 重量份中，加入磷酸 2,2- 甲撐雙 (4,6- 二 - tert- 丁基酚) 鈉鹽 (ADK STAB NA- 11) (平均粒徑為 5 μ m) 0.5 重量份，使用附有 2 軸擠壓機之熔融紡絲機，於 230℃ 下熔融，由具有 0.25 Φ 之吐出孔的 201 洞之噴絲頭。以 350g/分吐出。

藉由紡絲筒冷卻後，集束，附加油劑，以 1,250m/分之速度下捲繞未延伸絲。該未延伸絲於 Sc 化率為 0% 下，以示差掃描熱量分析儀 (DSC) 測定下為 224℃，具有來自之立體絡合物的單一之結晶熔解峰。

(延伸、熱處理)

將該延伸絲於預熱 70℃ 下，延伸為 3.5 倍，於持續 180℃ 下進行熱處理，製得 579dtex/201fil 之纖維。製得之纖維於示差掃描熱量分析儀 (DSC) 測定中，表示為聚 L- 乳酸及聚 D- 乳酸所組成之立體絡合物結晶之單一熔解峰，熔點為 224℃。又，廣角 X 線繞射測定下之 Sc 化率 100%、纖維強度為 3.3 cN/dTex、伸度為 35%，150℃ 熱收縮率為 5%。製得知纖維使用筒網，於 170℃ 下不進行熨燙時，無法看見破裂、空洞、熔黏、粗硬化、尺寸等，判定為 ○。此等之結果總結於表 1 及表 2。

實施例 2～4

變更磷酸酯金屬鹽之量、熱處理溫度等以外，進行與實施例 1 相同之操作。此時，紡絲性、延伸性良好，且幾乎無斷絲、細毛、熔黏等問題。結果如表 1 及表 2 所表示。製得之纖維在 DSC 測定中，顯示立體絡合物結晶之單一熔解峰，熔解峰溫度均為 210℃ 以上。

比較例 1 及 2

除了不使用磷酸酯金屬鹽、熱處理溫度為 155℃、180℃ 外，進行與實施例 1 相同之操作。結果如表 1 及表 2 所表示。

實施例 5

實施例 1 中，僅變更磷酸酯金屬鹽之平均粒徑為 15 μm ，紡絲、延伸時，細毛數大約增加不會為工業上之問題的程度，除此之外並非特別之問題，可製得良好的延伸絲。延伸絲之物性與實施例 1 無差別。

比較例 3

使用磷酸酯金屬鹽之鋁 2,2-甲撐雙(4,6-二-tert-丁基苯基磷酸鹽)氫氧化物(ADK STAB NA-21) 0.5 重量份以外，與實施例 1 進行相同之操作時，紡絲時，激烈地產生昇華物，紡絲不易。

表 1

	單位	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
磷酸酯金屬鹽之種類	—	1	1	1	1	—	—	2
磷酸酯金屬鹽之量	重量份	0.5	0.5	0.1	1	—	—	0.5
紡絲溫度	℃	230	230	230	230	230	230	230
延伸溫度	℃	70	95	70	110	70	70	—
延伸倍率	—	3.5	3	3.5	2.9	3.5	3.5	—
熱處理溫度	℃	180	185	180	180	155	180	—

磷酸酯金屬鹽

1：磷酸 2,2－甲撐雙（4,6－二－tert－丁基酚）鈉鹽

2：鋁 2,2－甲撐雙（4,6－二－tert－丁基苯基磷酸鹽）氫氧化物

表 2

	單位	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
未延伸絲	Sc 化率	0	0	0	0	0	0	—
	熔解峰	單一	單一	單一	單一	二個	二個	—
	熔解峰溫度	220	220	221	218	168/220	168/220	—
延伸、熱處理後之纖維	Sc 化率	100	100	95	98	25	85	—
	熔解峰	單一	單一	單一	單一	單一	單一	—
	熔解峰溫度	224	225	224	220	224	224	—
	纖維強度	3.3	2.8	3.2	3	1.8	注 1	—
	150℃收縮率	5	2.3	3.2	5	5	注 1	—
	170℃耐熨性	○	○	○	○	○	○	—

注 1：於熱處理溫度 180℃ 下之單絲熔黏、斷絲顯著、不可能正常延伸

本發明之效果

本發明之纖維係實質上僅由立體絡合物相組成，強度及耐熱性優異、熱收縮率低。

本發明之製造方法中，使聚 L-乳酸（A 成份）及聚 D-乳酸（B 成份）中，含有磷酸酯金屬鹽（C 成份）之組成物熔融紡絲。

該熔融之組成物係以廣角 X 線繞射法之測定，實質上為非結晶性，而以 DSC 測定，實質上表示為立體絡合物結晶之單一熔解峰，故紡絲性優異、安定，可紡絲，延伸。

製得之未延伸絲及延伸絲係以廣角繞射法之測定，實質上為非結晶性，而以 DSC 測定，實質上表示為立體絡合物結晶之單一熔解峰。其結果，即使於聚 L 乳酸及聚 D-乳酸之結晶熔點以上之溫度下熱處理，聚 L 乳酸及聚 D-乳酸無法部份熔解，具有高立體化率，可製得強度及耐熱性優異之纖維。

產業上之可利用性

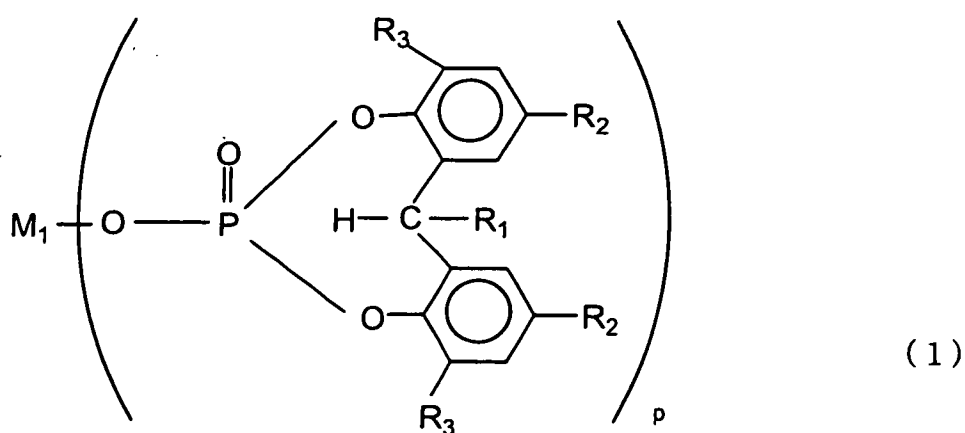
本發明之纖維係立體化率高、強度、耐熱性及耐收縮性優異，故可作為織物、編物、不織布等之各式各樣的纖維製品。

【圖式簡單說明】

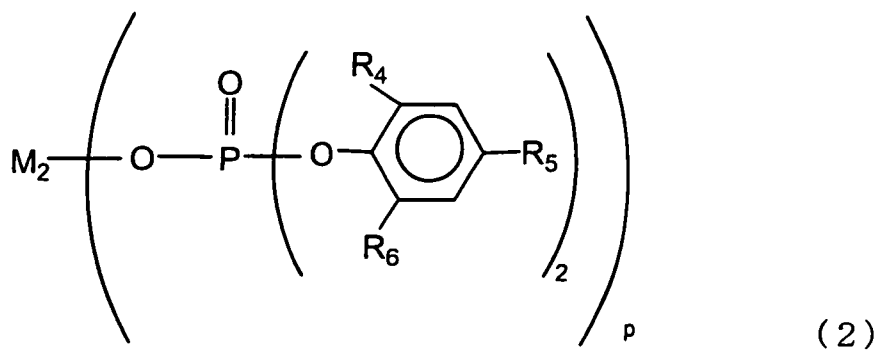
圖 1 係表示於實施例中求得立體化率（Sc 化率）之赤道方向的繞射強度數據圖表之一例。

十、申請專利範圍

1. 一種纖維，其特徵為含有 (i) 重量平均分子量為 5 萬～30 萬之聚 L-乳酸 (A 成份)、(ii) 重量平均分子量為 5 萬～30 萬之聚 D-乳酸 (B 成份) 及 (iii) A 成份與 B 成份之合計每 100 重量份為 0.05～5 重量份之磷酸酯金屬鹽 (C 成份) 之組成物所組成，(iv) 強度為 2.5～10 cN/dTex，(v) 於示差掃描熱量分析儀 (DSC) 測定中具有實質上之單一的熔解峰，該熔解峰溫度為 195℃ 以上，經由廣角 X 線繞射法 (XRD) 測定之立體化率為 90% 以上，磷酸酯金屬鹽 (C 成份) 為式 (1) 或是式 (2) 所表示之化合物，



式中， R_1 係表示氫原子或是碳數 1～4 之烷基， R_2 、 R_3 各自獨立地表示為氫原子或是碳數 1～12 之烷基， M_1 係表示鹼金屬原子或是鹼土類金屬原子， p 係表示 1 或是 2，



式中， R_4 、 R_5 及 R_6 各自獨立地表示為氫原子或是碳數 1~12 之烷基， M_2 係表示鹼金屬原子或是鹼土類金屬原子， p 係表示 1 或是 2。

2. 如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中於 150°C 下之熱收縮率為 0.1~7%。

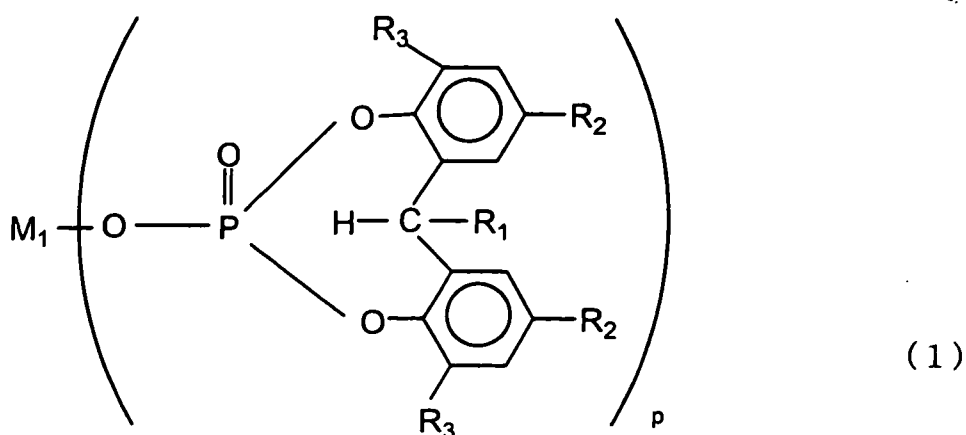
3. 如申請專利範圍第 1 項之纖維，其中於 170°C 下具有耐熨性。

4. 一種纖維製品，其特徵為含有如申請專利範圍第 1 項之纖維。

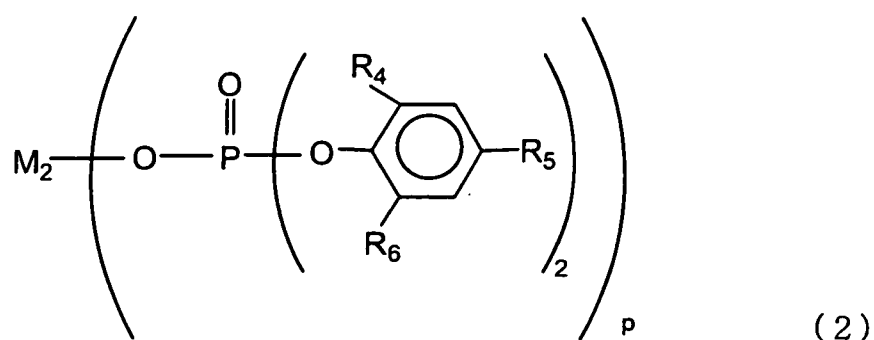
5. 一種纖維之製造方法，其特徵為含有 (1) 將含有 (i) 重量平均分子量為 5 萬~30 萬之聚 L-乳酸 (A 成份)、(ii) 重量平均分子量為 5 萬~30 萬之聚 D-乳酸 (B 成份) 及 (iii) A 成份與 B 成份之合計每 100 重量份為 0.05~5 重量份之磷酸酯金屬鹽 (C 成份) 之組成物熔融紡絲，製得未延伸絲之步驟，其中未延伸絲於示差掃描熱量分析儀 (DSC) 測定中具有實質上之單一的熔解峰，該熔解峰溫度為 195°C 以上，且未延伸絲經由廣角 X 線繞射法之測定實質上為非晶性，

(2) 將未延伸絲延伸，製得延伸絲之步驟及

(3) 將延伸絲於 170~220℃ 下，進行熱處理之步驟，而磷酸酯金屬鹽（C 成份）為下式（1）或是式（2）所表示之化合物，



式中， R_1 係表示氫原子或是碳數 1~4 之烷基， R_2 、 R_3 各自獨立地表示氫原子或是碳數 1~12 之烷基， M_1 係表示鹼金屬原子或是鹼土類金屬原子， p 係表示 1 或是 2，



式中， R_4 、 R_5 及 R_6 各自獨立地表示氫原子或是碳數 1~12 之烷基， M_2 係表示鹼金屬原子或是鹼土類金屬原子， p 係表示 1 或是 2。

6. 如申請專利範圍第 5 項之製造方法，其中磷酸酯金屬鹽為平均粒徑 0.01~10 μm 之粒子。

圖 1

