

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4754060号
(P4754060)

(45) 発行日 平成23年8月24日(2011.8.24)

(24) 登録日 平成23年6月3日(2011.6.3)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 L 29/04 (2006.01)

C O 8 L 29/04 A

C O 8 K 5/06 (2006.01)

C O 8 K 5/06

C O 8 K 5/13 (2006.01)

C O 8 K 5/13

D O 1 F 6/50 (2006.01)

D O 1 F 6/50 Z

D O 1 F 8/10 (2006.01)

D O 1 F 8/10 C

請求項の数 4 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-352107 (P2000-352107)
 (22) 出願日 平成12年11月20日(2000.11.20)
 (65) 公開番号 特開2002-155183 (P2002-155183A)
 (43) 公開日 平成14年5月28日(2002.5.28)
 審査請求日 平成19年7月11日(2007.7.11)

前置審査

(73) 特許権者 000001085
 株式会社クラレ
 岡山県倉敷市酒津1621番地
 (72) 発明者 河本 正夫
 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
 クラレ内
 (72) 発明者 田中 和彦
 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
 クラレ内
 (72) 発明者 古賀 宣広
 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
 クラレ内
 (72) 発明者 中塚 均
 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社
 クラレ内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐熱性を有する熱可塑性ポリビニルアルコール組成物、該組成物を含む繊維

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粘度平均重合度が100～600、ケン化度が90～99.99モル%、ビニルアルコールユニットに対するトライアッド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基のモル分率が70～99.9モル%であり、融点が160～230であるポリビニルアルコールで、かつアルカリ金属イオンがナトリウムイオン換算で0.0003～1質量部含有されている水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール(A)、ソルビトール1モルに対して少なくともエチレンオキサイドを1～30モル付加した多価アルコールのアルキレンオキサイド付加物(B)およびヒンダードフェノール系酸化防止剤(C)とからなり、該(B)成分の含有量が1～30質量%、該(C)成分の含有量が0.005～5質量%である水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール組成物を少なくとも一成分として含む水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール繊維。

【請求項2】

ポリビニルアルコールが、炭素数4以下の - オレフィン単位および/またはビニルエーテル単位を0.1～20モル%含有する変性ポリビニルアルコールである請求項1に記載の水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール繊維。

【請求項3】

ポリビニルアルコールがエチレン単位を4～15モル%含有する変性ポリビニルアルコールである請求項2に記載の水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール繊維。

【請求項4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載のポリビニルアルコールと融点が 280 以下である他の熱可塑性重合体とからなる複合繊維。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、特定の組成からなる水溶性の熱可塑性ポリビニルアルコール組成物および該組成物を少なくとも一成分として含む成型物、フィルムおよび繊維に関する。また、本発明は、かかる繊維を含む糸、織物、編物等の繊維構造物と該繊維構造物を水で処理して得られる繊維製品に関する。さらに、本発明は、水溶性または水解性に優れた熱可塑性ポリビニルアルコール不織布に関する。

10

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリビニルアルコール（以下、PVAと略称することもある）からなる水溶性繊維としては、1）原液溶媒と固化浴のいずれもが水系である湿式紡糸や乾湿式紡糸法による繊維、2）原液溶媒が水系である乾式紡糸法による繊維、3）原液溶媒と固化浴のいずれもが非水溶媒系の湿式紡糸や乾湿式紡糸（ゲル紡糸）法による繊維が知られている。

【0003】

これらの水溶性PVA繊維は、ステープルまたはショートカット繊維として乾式不織布や紡績糸、製紙分野などで用いられ、マルチフィラメントとして織物や編物に用いられている。特に80 ~ 90 の熱水に可溶のショートカット繊維は繊維状バインダーとして製紙工業において重要な位置を占め、マルチフィラメントもケミカルレースの基布として多く用いられている。また近年の環境問題において、環境にやさしい生分解性繊維としても注目されている。

20

【0004】

しかしながら、一般的にこれら紡糸方法では、例えば、500m/分を超える高速紡糸が困難であること、繊維断面を異形度の大きい複雑な異形断面にすることが困難であること、紡糸工程で使用する各種溶剤の回収のための設備が必要であることなどの点において、熔融紡糸法に比較すると種々の制限を受け、特別な配慮が必要であることは否めなかった。

【0005】

一方、PVA系水溶性繊維を熔融紡糸によって得る方法も行われているが、PVAは熱安定性、曳糸性に乏しくゲル化などの問題がある。これを改善するためグリセリン、ジグリセリン等の可塑剤をPVAに配合し、流動性を上げることで紡糸温度を下げる工夫がなされている。

30

【0006】

しかしながら、グリセリン、ジグリセリン等の可塑剤は、それ自身の熱安定性が低いため、繊維化工程で熱分解を起こし、可塑性、紡糸性の低下を招く。このような現象は分子量の低いグリセリンやグリセリンのエチレンオキサイド反応付加物を用いた場合に起こり易い。

【0007】

PVAを熔融紡糸法で繊維化した例としては、例えば、少量のオレフィンとを共重合したPVAと疎水性高分子物質とを、前者が鞘成分、後者が芯成分となるようにして複合溶解紡糸し、得られた芯鞘型複合繊維から織物を作成し、次いで複合繊維中の共重合PVA成分を水溶液で溶解除去することにより、クレープ調織物を製造することが特開昭50-152062号公報に提案されており、また、特開昭50-152063号公報においては、PVAと可塑剤との混合物を鞘成分とし、疎水性高分子物質を芯成分とする芯鞘型複合繊維を用いて織物を作成し、次いで鞘成分を水溶液で溶解除去することによりクレープ調織物を製造する技術が提案されている。さらに、特開昭63-105112号公報においても変性PVAを一成分とする複合繊維について、後工程で変性PVAを溶解除去することが提案されている。

40

50

【 0 0 0 8 】

しかしながら、上記の従来技術においては、PVAの水溶性が不良であったり、繊維化の工程で単系切れが発生するなどの課題を残しており、水溶性が良好でかつ繊維化における工程安定性の両者を満たす繊維はこれまで製造することができなかった。また、例えば、ケミカルレースや中空紡績系の製造技術のように、水溶性の繊維を完全に除去する場合は、複合繊維ではなくPVAからなる単独繊維が使用されることになる。複合繊維の場合は、かりに水溶性PVAの繊維形成性が不良であっても、該PVAと組合せられるもう一方の重合体が繊維形成性を有していれば繊維化が可能であるが、単独繊維の場合は、PVA自体が十分な繊維形成性を有していなければならず、単独紡糸するためには、複合繊維以上に重合体の設計及び紡糸条件の設定が難しいという課題を有している。

10

複合紡糸の場合でも、融点の高いポリマーとの組合せの場合には、必然的に紡糸温度を高くしなければならず、PVAがゲル化したり、分解発泡するという問題が発生する。

【 0 0 0 9 】

一方、使い捨ての繊維製品には不織布形態の構造物がしばしば使用され、PVA繊維からなる不織布も提案されており、用途によっては、完全に水溶性でなくても、水により不織布形態が崩壊する程度で使用されるものもある。しかしながら、これまで提案されてきた水溶性のPVA不織布は、湿式や乾湿式法で得られたPVA繊維を用いたものが殆どである。特開平5-345013号公報には、一部に熔融紡糸法によるPVA不織布が提案されているが、具体的には何の説明もされておらず、ましてや工程安定性や水溶性、水解性などのすべてを満足するためにはどのようなPVAを用いればよいのかという点について全く記載も示唆もしていない。

20

【 0 0 1 0 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、上述した従来の水溶性PVA繊維が有する工程性や水溶性などの課題を解決するものであり、従来の湿式法、乾湿式法、乾式法、溶剤紡糸法における生産性の限界、繊維断面形状の制限、回収設備の設置を伴わず、水溶性ポリビニルアルコールを少なくとも一成分とする繊維を熔融紡糸法で安定して提供することである。また、そのような繊維を得るために好適に使用される熱可塑性ポリビニルアルコール組成物を提供することであり、特に、融点の高いポリマーとの組合せにおける複合紡糸においても耐熱性良好で曳糸性良好な熱可塑性ポリビニルアルコール組成物を提供するものである。

30

【 0 0 1 1 】

すなわち、本発明は、粘度平均重合度が100～600、ケン化度が90～99.99モル%、ビニルアルコールユニットに対するトライアド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基のモル分率が70～99.9モル%であり、融点が160～230であるポリビニルアルコールで、かつアルカリ金属イオンがナトリウムイオン換算で0.0003～1質量部含有されている水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール(A)、ソルビトール1モルに対して少なくともエチレンオキシドを1～30モル付加した多価アルコールのアルキレンオキシド付加物(B)およびヒンダードフェノール系酸化防止剤(C)とからなり、該(B)成分の含有量が1～30質量%、該(C)成分の含有量が0.005～5質量%である水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール組成物を少なくとも一成分として含む水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール繊維である。また、本発明は、該ポリビニルアルコールと融点が280以下である他の熱可塑性重合体とからなる複合繊維である。

40

【 0 0 1 2 】

【 発明の実施の形態 】

本発明において用いられる水溶性熱可塑性ポリビニルアルコール(以下単にPVAと略すこともある)とは、ポリビニルアルコールのホモポリマーは勿論のこと、例えば、共重合、末端変性、および後反応により官能基を導入した変性ポリビニルアルコールも包含するものである。

【 0 0 1 3 】

本発明に用いられるPVAの粘度平均重合度(以下、単に重合度と略記する)は100～

50

600であり、200～500が好ましく、230～470が特に好ましい。重合度が100未満の場合には紡糸時に十分な曳糸性が得られず、繊維化できない。重合度が600を越えると熔融粘度が高すぎて、紡糸ノズルからポリマーを吐出することができない。また重合度600以下のいわゆる低重合度のPVAを用いることにより、水溶液で繊維を溶解するときに溶解速度が速くなるばかりでなく繊維が溶解する時の収縮率を小さくすることができる。

【0014】

PVAの重合度(P)は、JIS-K6726に準じて測定される。すなわち、PVAを再鹼化し、精製した後、30の水中で測定した極限粘度[] (dl/g) から次式により求められるものである。

$$P = ([] \times 10^3 / 8.29)^{(1/0.62)}$$

重合度が上記範囲にある時、本発明の目的がより好適に達せられる。

【0015】

本発明のPVAの鹼化度は90～99.99モル%でなければならない。93～99.98モル%が好ましく、94～99.97モル%がより好ましく、96～99.96モル%が特に好ましい。鹼化度が90モル%未満の場合には、PVAの熱安定性が悪く熱分解やゲル化によって満足な熔融紡糸を行うことができないのみならず、後述する共重合モノマーの種類によってはPVAの水溶性が低下し、本発明の繊維を得ることができない場合がある。

一方、鹼化度が99.99モル%より大きいPVAは安定に製造することができず、安定した繊維化もできない。

【0016】

本発明において、トライアッド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基とは、PVAのd6-DMSO溶液での500MHzプロトンNMR(JEOL GX-500)装置、65測定による水酸基プロトンのトライアッドのタクティシティを反映するピーク(I)を意味する。

ピーク(I)はPVAの水酸基のトライアッド表示のアイソタクティシティ連鎖(4.54ppm)、ヘテロタクティシティ連鎖(4.36ppm)およびシンジオタクティシティ連鎖(4.13ppm)の和で表わされ、全てのビニルアルコールユニットにおける水酸基のピーク(II)はケミカルシフト4.05ppm～4.70ppmの領域に現れることから、本発明のビニルアルコールユニットに対するトライアッド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基のモル分率は、 $100 \times (I) / (II)$ で表わされるものである。

【0017】

本発明においては、水酸基3連鎖の中心水酸基の量を制御することで、PVAの水溶性、吸湿性など水に関わる諸物性、強度、伸度、弾性率など繊維に関わる諸物性、融点、熔融粘度など熔融紡糸性に関わる諸物性をコントロールできる。これはトライアッド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基は結晶性に富み、PVAの特長を発現させるためと思われる。

【0018】

本発明の繊維におけるPVAのトライアッド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基の含有量は70～99.9モル%であり、72～99モル%が好ましく、74～97モル%がより好ましく、75～96モル%がさらに好ましく、76～95モル%が特に好ましい。

PVAのトライアッド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基の含有量が70モル%未満である場合には、ポリマーの結晶性が低下し、繊維強度が低くなると同時に、熔融紡糸時に繊維が膠着して巻取り後に巻き出しできない場合がある。また本発明で目的とする繊維が得られない場合がある。

PVAのトライアッド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基の含有量が99.9モル%より大の場合には、ポリマーの融点が高いため熔融紡糸温度を高くする必要があり、その結果、熔融紡糸時のポリマーの熱安定性が悪く、分解、ゲル化、ポリマーの着色が起こる。

【0019】

また、本発明のPVAがエチレン変性のPVAである場合、下記式を満足することで本発明の効果は更に高くなるものである。

$$-1.5 \times E_t + 100 \quad \text{モル分率} \quad -E_t + 85$$

ここで、モル分率（単位：モル%）はビニルアルコールユニットに対するトライアド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基のモル分率を表し、 E_t はビニルアルコール系共重合体が含有するエチレン含量（単位：モル%）を表す。

【0020】

本発明に用いられるPVAの融点（ T_m ）は160～230であり、170～227が好ましく、175～224がより好ましく、180～220が特に好ましい。融点
10
が160未満の場合にはPVAの結晶性が低下し繊維強度が低くなると同時に、PVAの熱安定性が悪くなり、繊維化できない場合がある。一方、融点が230を越えると熔融紡糸温度が高くなり紡糸温度とPVAの分解温度が近づくために目的とする繊維を安定に製造することができない。

【0021】

PVAの融点は、DSCを用いて、窒素中、昇温速度10 /分で250まで昇温後、室温まで冷却し、再度昇温速度10 /分で250まで昇温した場合のPVAの融点を示す吸熱ピークのピークトップの温度を意味する。

【0022】

PVAは、ビニルエステル単位を鹸化することにより得られる。ビニルエステル単位を形成するためのビニル化合物単量体としては、ギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル
20
、パレリン酸ビニル、カブリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、ピバリン酸ビニルおよびパーサティック酸ビニル等が挙げられ、これらの中でもPVAを得る点からは酢酸ビニルが好ましい。

【0023】

本発明の繊維を構成するPVAは、ポリビニルアルコールのホモポリマーであっても共重合単位を導入した変性PVAであってもよいが、熔融紡糸性、水溶性、繊維物性の観点からは、共重合単位を導入した変性ポリビニルアルコールを用いることが好ましい。共重合単量体の種類としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン、1-ヘキセン等の
30
α-オレフィン類、アクリル酸およびその塩、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-プロピル、アクリル酸i-プロピル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸およびその塩、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸i-プロピル等のメタクリル酸エステル類、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド等のアクリルアミド誘導体、メタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド誘導体、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、i-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、エチレングリコールビニルエーテル、1,3-プロパンジオールビニルエーテル、1,4-ブタンジオールビニルエーテル等のヒドロキシ基含有のビニルエーテル類、アリルアセテート、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル類、オキシアルキレン基を有する単量体、ビニルトリメトキシシラン
40
等のビニルシリル類、酢酸イソプロペニル、3-ブテン-1-オール、4-ペンテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、7-オクテン-1-オール、9-デセン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等のヒドロキシ基含有のα-オレフィン類、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水トリメリット酸または無水イタコン酸等に由来するカルボキシル基を有する単量体；エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等に由来するスルホン酸基を有する単量体；ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシエチルジメチルアミン、ビニロキシメチルジエチルアミン、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウ
50

ムクロライド、N - アクリルアミドジメチルアミン、アクリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルアリルアミン、アリルエチルアミン等に由来するカチオン基を有する単量体が挙げられる。これらの単量体の含有量は、通常20モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下である。

【0024】

これらの単量体の中でも、入手のしやすさなどから、エチレン、プロピレン、1 - ブテン、イソブテン、1 - ヘキセン等の - オレフィン類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n - プロピルビニルエーテル、i - プロピルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類、エチレングリコールビニルエーテル、1, 3 - プロパンジオールビニルエーテル、1, 4 - ブタンジオールビニルエーテル等のヒドロキシ基含有のビニルエーテル類、アリルアセテート、プロピルアリルエーテル、ブチルアリルエーテル、ヘキシルアリルエーテル等のアリルエーテル類、オキシアルキレン基を有する単量体、3 - ブテン - 1 - オール、4 - ペンテン - 1 - オール、5 - ヘキセン - 1 - オール、7 - オクテン - 1 - オール、9 - デセン - 1 - オール、3 - メチル - 3 - ブテン - 1 - オール等のヒドロキシ基含有の - オレフィン類に由来する単量体が好ましい。

10

【0025】

特に、共重合性、熔融紡糸性の観点からエチレン、プロピレン、1 - ブテン、イソブテンの炭素数4以下の - オレフィン類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n - プロピルビニルエーテル、i - プロピルビニルエーテル、n - ブチルビニルエーテル等のビニルエーテル類がより好ましい。炭素数4以下の - オレフィン類および/またはビニルエーテル類に由来する単位は、PVA中に0.1 ~ 20モル%存在していることが好ましく、さらに4 ~ 15モル%が好ましく、6 ~ 13モル%が特に好ましい。

20

さらに、 - オレフィンがエチレンである場合において、繊維物性が高くなることから、特にエチレン単位が4 ~ 15モル%、より好ましくは6 ~ 13モル%導入された変性PVAを使用することが好ましい。

【0026】

本発明で使用されるPVAは、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法などの公知の方法が挙げられる。その中でも、無溶媒あるいはアルコールなどの溶媒中で重合する塊状重合法や溶液重合法が通常採用される。溶液重合時に溶媒として使用されるアルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコールなどの低級アルコールが挙げられる。共重合に使用される開始剤としては、 - アゾビスイソブチロニトリル、2, 2' - アゾビス(2, 4 - ジメチル - バレロニトリル)、過酸化ベンゾイル、n - プロピルパーオキシカーボネートなどのアゾ系開始剤または過氧化物系開始剤などの公知の開始剤が挙げられる。重合温度については特に制限はないが、0 ~ 150の範囲が適当である。

30

【0027】

本発明の繊維におけるPVA中のアルカリ金属イオンの含有割合は、PVA100質量部に対してナトリウムイオン換算で0.0003 ~ 1質量部であり、0.0003 ~ 0.8質量部が好ましく、0.0005 ~ 0.6質量部がより好ましく、0.0005 ~ 0.5質量部が特に好ましい。アルカリ金属イオンの含有割合が0.0003質量部未満の場合には、得られた繊維が十分な水溶性を示さない場合がある。またアルカリ金属イオンの含有量が1質量部より多い場合には熔融紡糸時の分解及びゲル化が著しく繊維化することができない。

40

アルカリ金属イオンとしては、カリウムイオン、ナトリウムイオン等があげられる。

【0028】

本発明において、特定量のアルカリ金属イオンをPVA中に含有させる方法は特に制限されず、PVAを重合した後にアルカリ金属イオン含有の化合物を添加する方法、ビニルエステルの重合体を溶媒中において鹸化するに際し、鹸化触媒としてアルカリイオンを含有するアルカリ性物質を使用することによりPVA中にアルカリ金属イオンを配合し、鹸化して得られたPVAを洗浄液で洗浄することにより、PVA中に含まれるアルカリ金属イ

50

オン含有量を制御する方法などが挙げられるが後者のほうが好ましい。

なお、アルカリ金属イオンの含有量は、原子吸光法で求めることができる。

【0029】

鹼化触媒として使用するアルカリ性物質としては、水酸化カリウムまたは水酸化ナトリウムがあげられる。鹼化触媒に使用するアルカリ性物質のモル比は、酢酸ビニル単位に対して0.004～0.5が好ましく、0.005～0.05が特に好ましい。鹼化触媒は、

鹼化反応の初期に一括添加しても良いし、鹼化反応の途中で追加添加しても良い。

鹼化反応の溶媒としては、メタノール、酢酸メチル、ジエチルスルホキシド、ジメチルホルムアミドなどがあげられる。これらの溶媒の中でもメタノールが好ましく、含水率を0.001～1質量%に制御したメタノールがより好ましく、含水率を0.003～0.9質量%に制御したメタノールがより好ましく、含水率を0.005～0.8質量%に制御したメタノールが特に好ましい。洗浄液としては、メタノール、アセトン、酢酸メチル、酢酸エステル、ヘキサン、水などがあげられ、これらの中でもメタノール、酢酸メチル、水の単独もしくは混合液がより好ましい。

洗浄液の量としてはアルカリ金属イオンの含有割合を満足するように設定されるが、通常、PVA100質量部に対して、300～1000質量部が好ましく、500～5000質量部がより好ましい。洗浄温度としては、5～80が好ましく、20～70がより好ましい。洗浄時間としては20分間～10時間が好ましく、1時間～6時間がより好ましい。

【0030】

また、本発明において重要な要件は、曳糸性を向上させるためにはPVAに可塑剤を添加して紡糸することである。

可塑剤としては、PVAのガラス転移点や熔融粘度を低下させうる化合物であることが好ましく、例えば、水、エチレングリコール及びそのオリゴマー、ポリエチレングリコール、プロピレングリコールおよびそのオリゴマー、ブチレングリコール及びそのオリゴマー、ポリグリセリン誘導体やグリセリン等にエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドが付加したグリセリン誘導体、ソルビトールにエチレンオキシド、プロピレンオキシド等のアルキレンオキシドが付加した誘導体、ペンタエリスリトール等の多価アルコール及びその誘導体、PO/EORランダム共重合体等を挙げることができるが、多価アルコールのアルキレンオキシド付加物が最も好ましい。

【0031】

そして、繊維化工程で熱分解が起こりにくく、良好な可塑性、紡糸性を得るためには、ソルビトールのアルキレンオキシド付加物、ポリグリセリンアルキルモノカルボン酸エステル、PO/EORランダム共重合体などの可塑剤を1～30質量%、好ましくは2～20質量%配合することが好ましく、特にソルビトールエチレンオキシドの平均付加モル数が1未満では、相溶性は問題ないが、分子量が低いため、熱安定性に難がある。またエチレンオキシドの平均付加モル数が30を超えると、SP値が低下するため、PVAとの相溶性が悪化し、繊維化工程性に悪影響を及ぼすようになる。なお、付加モル数は、平均したものであって、付加モル数に分布があってもよいが、30モル以上の付加物が50質量%以上混入することは好ましくない。

本発明の繊維には、可塑剤である該化合物(B)が組成物中に1～30質量%、好ましくは2～20質量%含有されている。含有量が1質量%未満では可塑性が不十分であり、30質量%を超えると繊維強度が低下する問題が起こる。

また、該化合物(B)の平均分子量は約200～1500であることが好ましい。

可塑剤である該化合物(B)をPVA(A)に添加する方法としては、特に制限はないが、二軸押出機を用いて、マスターチップ化する方法が、可塑剤を均一分散させるといふ点で好ましい。

【0032】

本発明のもう一つの重要な要件は、所定の酸化防止剤を特定量含有させることである。酸化防止剤はその作用機構から連鎖開始阻害剤、ラジカル連鎖禁止剤、過酸化物分解剤など

に分類できるが、本発明のPVAに対しては、ラジカル連鎖禁止剤に分類される酸化防止剤が効果の点で優れており、中でもヒンダードフェノール系酸化防止剤が適している。

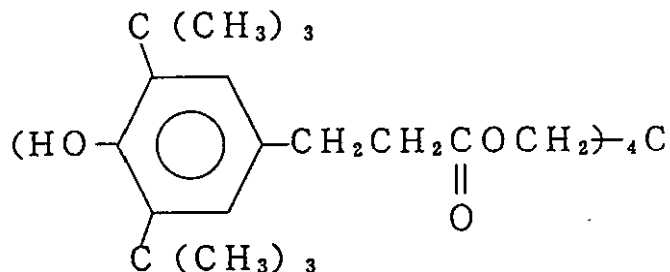
【0033】

ここでいうヒンダードフェノール系酸化防止剤とは、そのフェノール性水酸基を有する炭素原子に隣接する2個の炭素原子の両方または一方に立体障害性置換基を有するフェノール系化合物である。ここでいう立体障害性置換基としては、tert-ブチル基などの3級アルキル基が最も好ましい。ヒンダードフェノール系酸化防止剤の好ましい具体例としては、下記のごときヒンダードフェノール系化合物を挙げることができる。

【0034】

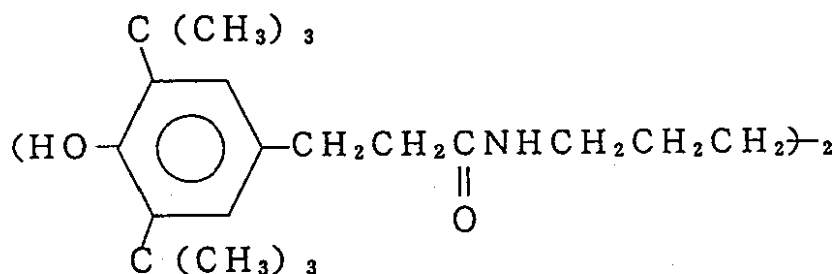
【化1】

10



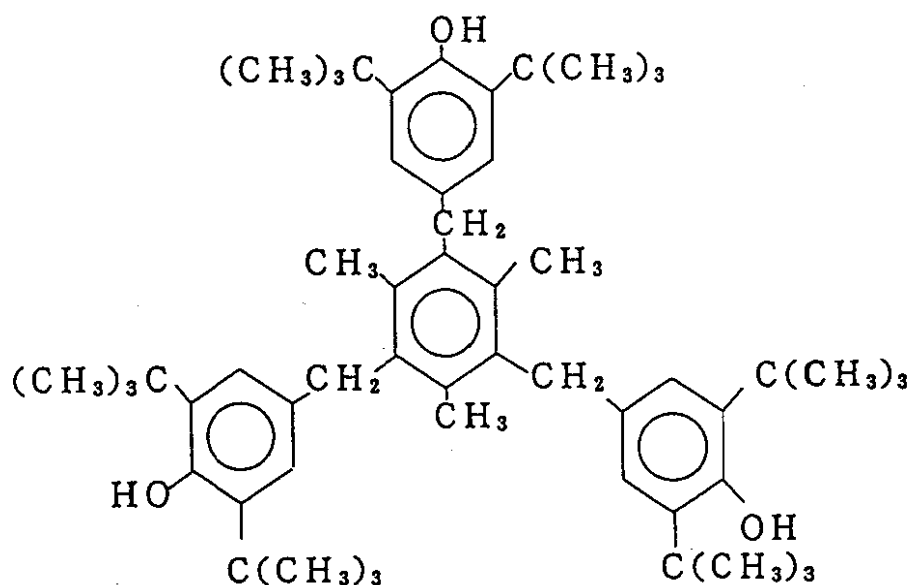
【化2】

20



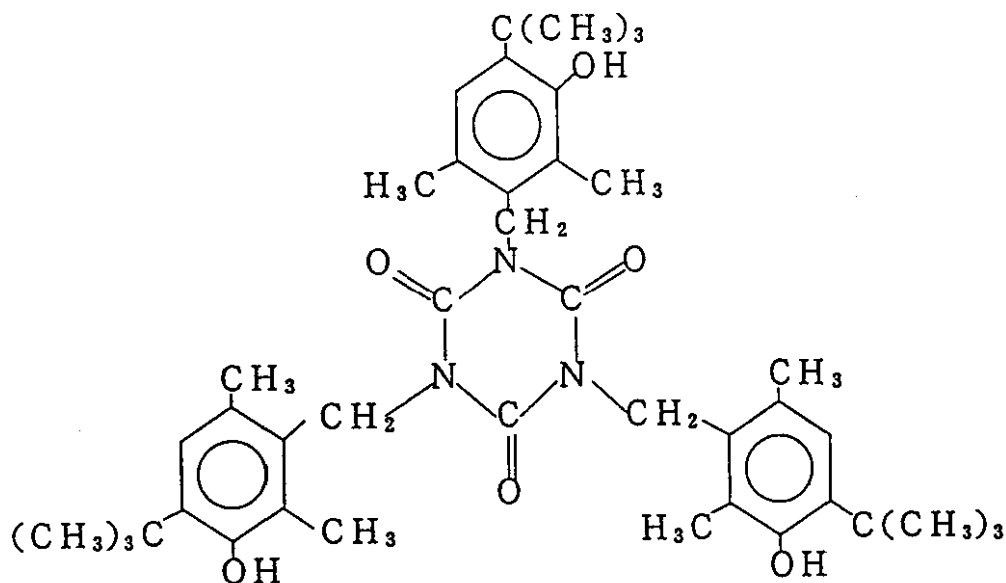
【化3】

30



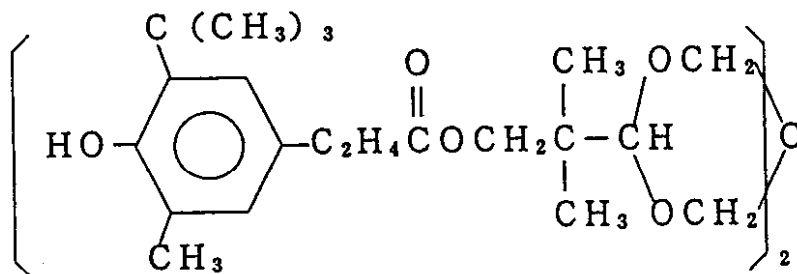
40

【化4】



10

【化5】



20

【0035】

該ヒンダードフェノール系化合物の使用量は、PVA組成物中に0.005～5質量%の範囲内となる量が好ましい。

30

ヒンダードフェノール系化合物の添加量が0.005質量%未満では得られる酸化防止効果が不十分となるおそれがあり、5質量%を越える場合には、もはや得られる酸化防止効果の著しい向上は認められず、逆に紡糸工程での単糸切れなどのトラブルを招くおそれがあり、さらには得られる繊維の機械的性能が低下するおそれがある。

【0036】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤は1種だけを用いても、また2種以上を併用してもよい。さらに、上記ヒンダードフェノール系酸化防止剤とほかの酸化防止剤を併用してもよい。特にトリフェニルホスファイトなどのリン系酸化防止剤、ジラウリルチオジプロピオネートなどの硫黄系酸化防止剤などの過氧化物分解剤に分類される酸化防止剤などを併用した場合には、ヒンダードフェノール系酸化防止剤との相乗作用により、より高い酸化防止効果が得られることがある。

40

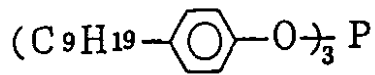
【0037】

ヒンダードフェノール系酸化防止剤と併用して相乗作用のあるリン系酸化防止剤としては、亜リン酸系抗酸化剤や次亜リン酸系抗酸化剤があり、例えば亜リン酸系では下記の化6～化8および化10で示されるもの、次亜リン酸系では化9で示されるものがあげられる。

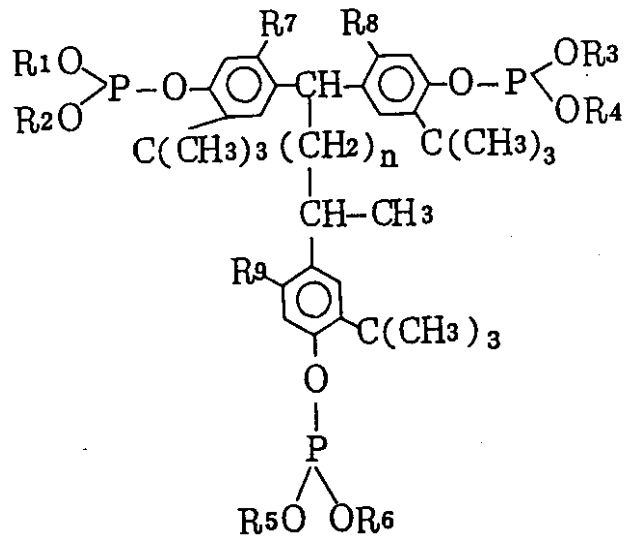
【0038】

【化6】

50



【化 7】

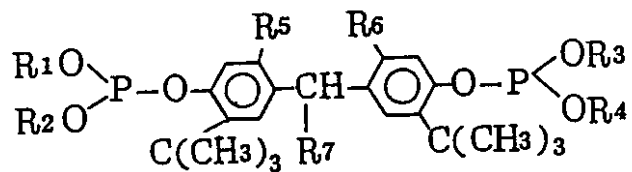


10

$\left\{ \begin{array}{l} \text{R}_1 \sim 6 : \text{炭素数 } 1 \sim 16 \text{ のアルキル基} \\ \text{R}_7 \sim 8 : \text{炭素数 } 1 \sim 5 \text{ のアルキル基} \\ n : 1 \sim 12 \text{ の整数} \end{array} \right.$

20

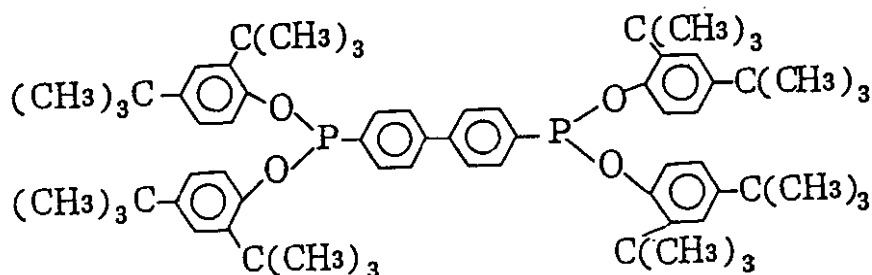
【化 8】



30

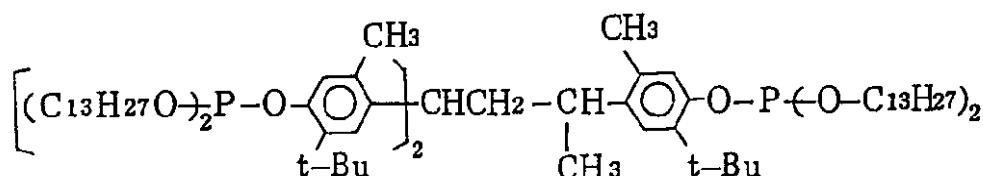
$\left\{ \begin{array}{l} \text{R}_1 \sim 4 : \text{炭素数 } 5 \sim 20 \text{ のアルキル基} \\ \text{R}_5, 6 : \text{炭素数 } 1 \sim 5 \text{ のアルキル基} \\ \text{R}_7 : \text{炭素数 } 1 \sim 10 \text{ アルキル基} \end{array} \right.$

【化 9】



10

【化 10】



20

【0039】

ヒンダードフェノール系化合物を前記のPVA組成物へ添加する方法としては、特に制限はないが、二軸押出機を用いて、マスターチップ化する方法が、酸化防止剤を均一に分散させるといふ点で好ましい。

【0040】

また本発明の目的や効果を損なわない範囲で、本発明で記述していない他の化合物を必要に応じて銅化合物等の安定剤、着色剤、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、帯電防止剤、難燃剤、可塑剤、潤滑剤、結晶化速度遅延剤を重合反応時、またはその後の工程で添加することができる。

30

また必要に応じて平均粒子径が0.01 μm以上5 μm以下の微粒子を0.05質量%以上10質量%以下、重合反応時、またはその後の工程で添加することができる。微粒子の種類は特に限定されず、たとえばシリカ、アルミナ、酸化チタン、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等の不活性微粒子を添加することができ、これらは単独で使用しても2種以上併用しても良い。特に平均粒子径が0.02 μm以上1 μm以下の無機微粒子が好ましく、紡糸性、延伸性が向上する。

以上、説明したPVAを用いることが、本発明の重要な要件である。

【0041】

本発明の熱可塑性ポリビニルアルコール繊維は、上記のPVA単独からなる繊維は勿論のこと、該PVAを一成分とし、融点が280℃以下の他の熱可塑性重合体との複合紡糸繊維や混合紡糸繊維をも含むものである。複合繊維の複合形態は特に限定されず、芯鞘型、海島型、サイドバイサイド型、多層張合わせ型、放射状分割型、これらの組み合わせなど適宜設定することができる。例えば、PVAを海成分とし、他の熱可塑性重合体を島成分とする複合繊維であれば、海成分のPVAを除去することにより極細繊維を形成させることが可能である。また、PVAを芯成分とし他の熱可塑性重合体を鞘成分とする複合繊維であれば、後にPVAを除去すれば中空繊維を得ることが可能である。芯成分を多芯とすることにより多孔中空繊維も可能である。さらに、PVAを鞘成分とし、他の熱可塑性重合体を芯成分とする複合繊維を布帛とした後に水で処理して鞘成分を除去することにより、布帛の風合を向上させたり、一方、かかる複合繊維の鞘成分を積極的に残してバインダ

40

50

ー繊維として作用させることも可能である。

【0042】

複合繊維にする場合、PVAと組み合わせられる重合体としては、融点が280以下の熱可塑性重合体であることが好ましく、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリトリメチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート等の芳香族ポリエステル及びその共重合体、ポリ乳酸、ポリエチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネートアジペート、ポリヒドロキシブチレート-ポリヒドロキシバリレート共重合体、ポリカプロラクトン等の脂肪族ポリエステルおよびその共重合体、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン10、ナイロン12、ナイロン6-12等の脂肪族ポリアミドおよびその共重合体、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブテン、ポリメチルペンテン等のポリオレフィンおよびその共重合体、エチレン単位を25モル%から70モル%含有する変性ポリビニルアルコール、ポリスチレン系、ポリジエン系、塩素系、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、ポリアミド系のエラストマー等の中から少なくとも一種類を選んで用いることができる。

10

【0043】

本発明に用いるPVAと複合紡糸しやすいという点からは、ポリブチレンテレフタレート、エチレンテレフタレート系共重合体、ポリ乳酸、ナイロン6、ナイロン6-12、ポリプロピレン、エチレン単位を25モル%~70モル%含有する変性ポリビニルアルコールが好ましい。

【0044】

上記のようなポリエステル共重合体を使用する場合、共重合成分としては、例えば、イソフタル酸、ナフタリン-2,6-ジカルボン酸、フタル酸、(4-カルボキシフェノキシ)エタン、4,4'-ジカルボキシジフェニール、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸等の脂肪族ジカルボン酸、ジエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノール、ポリエチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のジオール化合物を使用することができ、共重合割合としては80モル%以下が好ましい。

20

【0045】

本発明のPVA組成物は、耐熱性が良好であり、融点の高いポリマーでの複合紡糸でも繊維化できるのが大きな特徴である。

30

また、ポリ乳酸などの脂肪族ポリエステルを一成分とする複合繊維から他方の成分を除去して、脂肪族ポリエステルからなる繊維を製造するに当たり、該他方の成分を水以外の薬品で抽出すると、脂肪族ポリエステル繊維の劣化、分解を伴うので、かかるポリエステルの一成分とする複合繊維を製造するにおいては、本発明に示したPVAを他方成分とすることが有効である。

【0046】

さらに、本発明において、融点が280以下の熱可塑性重合体として、ポリ乳酸などの脂肪族ポリエステルを使用すると、ポリ乳酸自体が生分解性を有し、ポリビニルアルコール成分も抽出後の水溶液として生分解性を示し、複合繊維全体を生分解性とすることが可能である。

40

【0047】

本発明の繊維の製造は、単独紡糸、複合紡糸のいずれにおいても公知の熔融紡糸装置を用いることができる。すなわち、単独紡糸であれば、熔融押出機でPVAのペレットを熔融混練し、熔融したポリマー流を紡糸頭に導き、ギヤポンプで計量し、紡糸ノズルから吐出させた糸条を巻き取ることで得られる。また、複合紡糸であればPVAと他の熱可塑性重合体とを夫々別の押出し機で熔融混練し、引き続き同一の紡糸ノズルから吐出させればよい。

繊維の断面形状としては、丸断面のみならず、偏平形、ドッグボーン形、C字形、3葉形、T形、4葉形、5葉形、6葉形、7葉形、8葉形等多葉形や十字形等各種の形状にする

50

ことが可能である。

【0048】

紡糸ノズルから吐出された糸条は延伸せずにそのまま高速で巻き取るか必要に応じて延伸される。延伸は破断伸度 (HD_{max}) $\times 0.55 \sim 0.9$ 倍の延伸倍率でガラス転移点 (T_g) 以上の温度で延伸される。

延伸倍率が $HD_{max} \times 0.55$ 未満では十分な強度を有する繊維が安定して得られず、 $HD_{max} \times 0.9$ を越えると断糸しやすくなる。延伸は紡糸ノズルから吐出された後に一旦巻き取ってから延伸する場合と、延伸に引き続いて施される場合があるが、本発明においてはいずれでもよい。延伸は通常熱延伸され、熱風、熱板、熱ローラー、水浴等のいずれを用いて行ってもよい。

10

【0049】

紡糸された繊維には、通常油剤が付与されるが、本発明のPVA組成物は水溶性であり、吸湿性も高いので、水を含まないストレート油剤を付与することが好ましい。

油剤成分は水を含まない制電剤成分と平滑剤成分とからなるが、たとえば、ポリオキシエチレンラウリルホスフェートジエタノールアミン塩、ポリオキシエチレンセチルホスフェートジエタノールアミン塩、アルキルイミダゾリウムエトサルフェート、ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテルカチオン化物、モノステアリン酸ソルビタン、トリステアリン酸ソルビタン、ポリオキシエチレンモノステアリン酸ソルビタン、ポリオキシエチレントリステアリン酸ソルビタン、ステアリン酸グリセリド、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリエチレングリコールステアレート、ポリエチレングリコールアルキルエステル、ポリオキシエチレンカスターワックス、プロピオンオキサイド/エチレンオキサイド (PO/EO) ランダムエーテル、PO/EOブロックエーテル、PO/EO変性シリコン、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド、高分子アミド、ブチルセロソルブ、鉱物油、中性油から選んで配合したものを用いることができる。

20

油剤を付与する方法は、通常行われているローラータッチ、鳥口による方法でよい。

【0050】

また、引取り速度は、一旦巻き取ってから延伸処理を行う場合、紡糸直結延伸の一工程で紡糸延伸して巻き取る場合、延伸を行わずに高速でそのまま巻き取る場合で異なるが、大凡500m/分から7000m/分の範囲で繊維化が可能である。500m/分未満で紡糸できないことはないが、生産性の点からは意味が少ない。一方、7000m/分を越えるような超高速では、繊維の断糸が起こりやすい。

30

【0051】

上記のようにして得られる本発明のPVA単独繊維は優れた水溶性を示すものであり、その水溶性は、繊維1gと100gの水を容器に入れ、90℃の温度で1時間攪拌処理し、処理液を濾紙を用いて濾過した後、濾紙上の未溶解物を絶乾させて量を測り、溶解率を求めた場合に、80%以上の溶解率を示す点に特徴を有するものである。さらに、本発明のPVA繊維は溶解処理によって未溶解物として残るものが殆どないため、処理容器や被処理物への付着がなく、後工程でのトラブルを防ぐことができるという特徴を有するものである。

40

【0052】

以上のようにして得られるPVA繊維は、単独で、または他の非水溶性繊維や該PVAよりも難水溶性の繊維と組み合わせて、糸状物、織物、編物等の繊維構造物とすることができる。この場合、PVA繊維は、PVAと他の熱可塑性重合体とからなる複合繊維や混合紡糸繊維であっても何ら差し支えない。

本発明のPVA繊維の使用態様は、用途に応じて変更できるので、特に限定されるものではないが、例えば、PVAをバインダー成分として繊維構造物中に積極的に残して使用してもよいし、一方、PVAを少なくとも一成分とする繊維と非水溶性繊維とから構造加工糸、混紡糸、紡績糸等の糸条を作成し、これを用いて織編物として後に、水で処理してPVA成分を溶解除去し、最終製品内に空間を形成させることにより、嵩高性、ソフトタッチ、伸縮性、保温性等の機能性付与や風合の改善が可能である。後者のこのような機能性

50

の付与は、例えば、ポリエステル繊維やポリスチレンを一成分とする繊維に対するアルカリ水溶液や有機溶剤による処理によって達成できるものであるが、本発明では、無害な水処理でそのような機能性の付与が可能となる点に大きな特長を有するものである。

【0053】

次に、変性ポリビニルアルコール（変性PVA）を少なくとも一成分とする繊維からなる本発明の不織布は、上記した繊維の製造方法により得られる繊維を用いてカードウエップとするものであっても、スパンボンド法式やメルトブローン方式などにより熔融紡糸後直接不織布化するものであってもよい。

また不織布は、変性PVA単独からなる繊維で構成されていてもよいし、変性PVAを一成分とし、非水溶性または該変性PVAよりも難水溶性である融点が280℃以下の他の熱可塑性重合体を一成分とする複合繊維から構成されていてもよい。複合繊維における他の熱可塑性重合体の種類は、先に複合繊維で述べた重合体を使用することができる。

さらに、不織布を構成する繊維の断面としては、丸断面以外に各種の異形断面や中空断面であってもよい。

【0054】

次に、変性PVAを用いてメルトブローン不織布とする場合について具体的に説明すると、例えば、インダストリアル・アンド・エンジニアリング・ケミストリー、48巻、第8号（p1342～p1346）、1956年において既に公知のメルトブローン装置を用いて製造することができる。すなわち、熔融押出機でPVAペレットを熔融混練し、熔融したポリマーをギヤポンプで計量し、メルトブローン紡糸ノズルに導いて吐出させ、これを加熱した空気流で吹き飛ばすことで紡糸し、これを捕集装置上に堆積させ不織布化し、これを巻き取ることで得られる。

また、必要に応じて、ノズル直下において、約40℃以下の冷風をメルトブローン繊維流中に吹き付ける事により、不織布内の繊維接着程度を最小限に抑えることで、できた不織布をより柔軟なものとすることができる。

【0055】

以上のような本発明のPVA少なくとも一成分とする繊維、及び該繊維を含む糸、織編物、不織布等の繊維構造物は、例えば、製紙用バインダー繊維、不織布用バインダー繊維、乾式不織布用ステーブル、紡績用ステーブル、織編物用マルチフィラメント（構造加工糸、混織糸）、ケミカルレース基布、空羽織物、縫い糸、水溶性包装材、おむつライナー、紙おむつ、生理用品、失禁パット等の衛生材料、サージカルガウン、サージカルテープ、マスク、シート、包帯、ガーゼ、清浄綿、救急絆基布、パップ材基布、創傷被覆材等のメディカル関連製品、ラッピング材料、スプライシングテープ、ホットメルト用シート（仮止め用シートも含む）、芯地、植生用シート、農業用被覆材、根巻きシート、水溶性ロープ、釣り糸、セメント補強材、ゴム補強材、マスキングテープ、キャップ、フィルター類、ワイピングクロス類、研磨布、タオル、おしぼり、化粧用パフ、化粧用バック材、エプロン、手袋、テーブルクロス、便座カバー等の各種カバー、壁紙、壁紙等の裏糊として使用される通気性再湿接着材、水溶性玩具等の用途に用いることができる。

【0056】

【実施例】

以下に本発明を具体的に実施例で説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例中の部及び％はことわりのない限り質量に関するものである。

【0057】

[PVAの分析方法]

PVAの分析方法は特に記載のない限りはJIS-K6726に従った。

変性量は変性ポリビニルエステルあるいは変性PVAを用いて500MHzプロトンNMR（JEOL GX-500）装置による測定から求めた。

アルカリ金属イオンの含有量は原子吸光法で求めた。

【0058】

[PVAのトライアッド表示による3連鎖の水酸基の割合]

PVAを鹸化度99.5モル%以上に鹸化後、十分にメタノール洗浄を行い、次いで90減圧乾燥を2日間したPVAを用いて、d6-DMSOに溶解した後、500MHzプロトンNMR(JEOL GX-500)装置により65℃測定を行った。PVA中のビニルアルコールユニットの水酸基由来のピークはケミカルシフト4.05ppmから4.70ppmの領域に現れ、この積分値をビニルアルコールユニット量(II)とする。PVAのトライアッド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基はそれぞれアイソタクティシテリ連鎖の場合4.54ppm、ヘテロタクティシテリ連鎖の場合4.36ppmおよびシンジオタクティシテリ連鎖の場合は4.13ppmに現れる。この3者の積分値の和をトライアッド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基量(I)とする。

本発明のPVAのビニルアルコールユニットに対するトライアッド表示による水酸基3連鎖の中心水酸基のモル分率は、 $100 \times (I) / (II)$ で表される。

10

【0059】

[融点]

PVAの融点は、DSC(メトラ社、TA3000)を用いて、窒素中、昇温速度10℃/分で250℃まで昇温後室温まで冷却し、再度、昇温速度10℃/分で250℃まで昇温した場合のPVAの融点を示す吸熱ピークのピークトップの温度で表した。

【0060】

[繊維化工程性評価]

100kgの繊維を紡糸する際に何回断糸するかによって、次のように評価した。

：3回以内 / 100kg

：4回～7回 / 100kg

×：8回以上 / 100kg

20

【0061】

[繊維強度]

JIS-L1013に準じて測定した。

【0062】

[水溶性]

得られた繊維1gと100gの水を容器に入れ、90℃の温度で1時間攪拌処理し、処理液を濾紙を用いて濾過した後、濾紙上の未溶解物を絶乾させて量を測り、次式により溶解率を求めて評価した。

30

また、容器中への付着物の量についても目視判断し、評価基準とした。

(1) 溶解率 = $(1 - X) \times 100 (\%)$

X：絶乾した未溶解物の量(g)

：溶解率80%以上

： " 50%以上80%未満

×： " 50%未満

(2) 容器中への付着物の量

：全く無し

：若干有り

×：非常に多い

40

【0063】

実施例1

[エチレン変性PVAの製造]

攪拌機、窒素導入口、エチレン導入口および開始剤添加口を備えた100L加圧反応槽に酢酸ビニル29.0kgおよびメタノール31.0kgを仕込み、60℃に昇温した後30分間窒素バブリングにより系中を窒素置換した。次いで反応槽圧力が5.9kg/cm²となるようにエチレンを導入仕込みした。開始剤として2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)(AMV)をメタノールに溶解した濃度2.8g/L溶液を調整し、窒素ガスによるバブリングを行って窒素置換した。上記の重合槽内温を60℃に調整した後、上記の開始剤溶液170mlを注入し重合を開始した。重合中

50

はエチレンを導入して反応槽圧力を 5.9 kg/cm^2 に、重合温度を 60°C に維持し、上記の開始剤溶液を用いて 610 ml/hr で AMV を連続添加して重合を実施した。10 時間後に重合率が 70 % となったところで冷却して重合を停止した。反応槽を開放して脱エチレンした後、窒素ガスをバブリングして脱エチレンを完全に行った。次いで減圧下に未反応酢酸ビニルモノマーを除去しポリ酢酸ビニルのメタノール溶液とした。得られた該ポリ酢酸ビニル溶液にメタノールを加えて濃度が 50 % となるように調整したポリ酢酸ビニルのメタノール溶液 200 g (溶液中のポリ酢酸ビニル 100 g) に、 46.5 g (ポリ酢酸ビニルの酢酸ビニルユニットに対してモル比 (MR) 0.10) のアルカリ溶液 (NaOH の 10 % メタノール溶液) を添加して鹸化を行った。アルカリ添加後約 2 分で系がゲル化したものを粉砕器にて粉砕し、 60°C で 1 時間放置して鹸化を進行させた後、酢酸メチル 1000 g を加えて残存するアルカリを中和した。フェノールフタレイン指示薬を用いて中和の終了を確認後、濾過別して得られた白色固体の PVA にメタノール 1000 g を加えて室温で 3 時間放置洗浄した。上記洗浄操作を 3 回繰り返した後、遠心脱液して得られた PVA を乾燥機中 70°C で 2 日間放置して乾燥 PVA を得た。

10

【0064】

得られたエチレン変性 PVA の鹸化度は 98.4 モル % であった。また該変性 PVA を灰化させた後、酸に溶解したものをを用いて原子吸光光度計により測定したナトリウムの含有量は、変性 PVA 100 質量部に対して 0.03 質量部であった。

また、重合後未反応酢酸ビニルモノマーを除去して得られたポリ酢酸ビニルのメタノール溶液を n-ヘキサンに沈殿、アセトンで溶解する再沈精製を 3 回行った後、 80°C で 3 日間減圧乾燥を行って精製ポリ酢酸ビニルを得た。該ポリ酢酸ビニルを DMSO- d_6 に溶解し、 500 MHz プロトン NMR (JEOL GX-500) を用いて 80°C で測定したところ、エチレンの含有量は 10 モル % であった。上記のポリ酢酸ビニルのメタノール溶液をアルカリモル比 0.5 で鹸化した後、粉砕したものを 60°C で 5 時間放置して鹸化を進行させた後、メタノールソックスレーを 3 日間実施し、次いで 80°C で 3 日間減圧乾燥を行って精製されたエチレン変性 PVA を得た。該 PVA の平均重合度を常法の JISK 6726 に準じて測定したところ 330 であった。該精製 PVA の 1,2-グリコール結合量および水酸基 3 連鎖の水酸基の含有量を 5000 MHz プロトン NMR (JEOL GX-500) 装置による測定から前述のとおり求めたところ、それぞれ 1.50 モル % および 83 % であった。

20

30

さらに該精製された変性 PVA の 5 % 水溶液を調整し厚み 10 ミクロンのキャスト製フィルムを作成した。該フィルムを 80°C で 1 日間減圧乾燥を行った後に、DSC (メトラ社、TA3000) を用いて、前述の方法により PVA の融点を測定したところ 206°C であった (表 1)。

【0065】

次いで、ソルビトール 1 モルに対してエチレンオキシドを 2 モル付加した化合物 10 質量 % と化 4 で示される 1,3,5-トリス(4-t-ブチル-3-ヒドロキシ-2,6-ジメチルベンジル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6-(1H,3H,5H)-トリオン (アメリカンサイアナミッド社製、サイアノックス 1790) 0.1 質量 % となるように 2 軸押出機を用いて上記で得られた変性 PVA へ練込んだ組成物を作成した。

40

得られた該 PVA 組成物を第一成分 (以下 PVA 成分) とし、第二成分として酸化チタン 0.5 質量 % 含有する極限粘度 $[\eta] 0.68$ (フェノール/テトラクロルエタン 1/1、 30°C) のポリエチレンテレフタレート (以下 PET 成分) を用い、それぞれを個別に溶解押出し、PVA 成分を海成分、PET 成分を 16 島成分とする図 1 の (イ) に示すような海島複合繊維を、複合比率 50/50 で計量部分の径が 0.25 mm 、ランド長 0.5 mm でしかもノズル孔出口 0.25 mm になっている 24 ホール丸孔ノズルから、紡糸温度 275°C で溶解紡出した。

【0066】

紡糸口金直下に長さ 1.0 m の横吹き付け型の冷却風吹き付け装置を設置しておき、口金から紡出した複合繊維を直ちにその冷却風吹き付け装置に導入して、温度 25°C 、湿度 6

50

5 R H % に調整した冷却空気を 0 . 5 m / 秒の速度で紡出繊維に吹き付けて、繊維を 5 0 以下（冷却風吹き付け装置の出口での繊維の温度 = 4 0 ）にまで冷却した。

【 0 0 6 7 】

吐出された複合繊維の紡糸原始を 1 0 0 0 m / 分で引き取り、巻き取ることなく連続して延伸し、1 5 0 で熱セットしながら、3 . 5 倍に延伸し 3 5 0 0 m / 分で 7 5 デニール / 2 4 フィラメントの複合繊維延伸糸を得た。

繊維化工程性は良好で問題なかった。得られた複合繊維で筒編地を作成し、9 8 × 6 0 分間熱水中で処理したところ、P V A 成分が完全に溶出し、ポリエステル製の極細繊維が得られることが確認できた。容器への未溶解物の付着も認められなかった。

続いて、筒編地を以下の処方で分散染料の黒染めを実施した。

10

Kayalon Polyester Black G - S F 1 2 % o m f

Tohosalt T D 0 . 5 g / l

U l t r a M t - N₂ 0 . 7 g / l

浴比 = 5 0 : 1 1 3 5 × 4 0 分

染色後に還元洗浄 8 0 で実施。

染着率は 8 0 % で十分な発色性を示し、かつ、その後 J I S L - 0 8 4 4 A - 2 法により液汚染による染色堅牢度を調べたところ、5 級で良好であった。

【 0 0 6 8 】

【表 1】

	P V A (A)					可塑剤(B)		酸化防止剤(C)		複合ポリマー種類	複合形状	複合比	繊維化工程性	容器中への付着物
	重合度	ケン化度 mol%	Tm °C	変性種	変性量 mol%	OH基 3連鎖 mol%	Naイオン 質量%	可塑剤組成	添加量 質量%					
実施例 1	360	98.4	206	エチレン	10	83	0.03	ソルビトール EO付加物1/2	10	PET	(イ)	50/50	○	○
2	230	98.9	205	"	13	78	0.7	"	"	"	"	"	○	○
3	480	91.9	180	"	4	91	0.0005	"	"	"	"	"	○	○
4	360	98.3	220	なし	—	99	0.03	"	"	"	"	"	○	○
5	"	98.4	208	エチレン	8	83	"	"	"	"	"	"	○	○
6	"	"	206	エチレン	10	"	"	"	5	"	"	"	○	○
7	"	"	"	"	"	"	"	"	15	"	"	"	○	○
8	"	"	"	"	"	"	"	1/25	10	"	"	"	○	○
9	"	"	"	"	"	"	"	1/1	"	"	"	"	○	○
10	"	"	"	"	"	"	"	1/2	"	"	"	"	○	○
11	"	"	"	"	"	"	"	"	0.05	"	"	"	○	○
12	"	"	"	"	"	"	"	"	0.3	"	"	"	○	○
13	"	"	"	"	"	"	"	"	0.1	化4+化10	"	"	○	○
14	"	"	"	"	"	"	"	"	0.1	化1	"	"	○	○
15	"	"	"	"	"	"	"	"	0.1	化1+化10	"	"	○	○
16	"	"	"	"	"	"	"	"	0.1	化4	"	"	○	○
17	"	"	"	"	"	"	"	"	"	化4	"	"	○	○
18	"	"	"	"	"	"	"	"	"	化1+化10	"	"	○	○
19	"	"	"	"	"	"	"	"	"	化1	"	"	○	○
20	"	"	"	"	"	"	"	"	"	化1+化10	"	"	○	○
比較例 1	360	98.4	206	エチレン	10	83	0.03	ソルビトール EO付加物1/2	10	PET	(イ)	50/50	×~△	○
2	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	△	○
3	650	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	×	—
4	70	"	205	"	"	"	"	"	"	"	"	"	×	—
5	360	88	189	"	"	82	"	"	"	"	"	"	×	—
6	"	98.4	206	"	"	67	"	"	"	"	"	"	×	—
7	"	"	233	なし	—	83	"	"	"	"	"	"	×	—
8	"	"	206	エチレン	10	"	0.0001	"	"	"	"	"	○	×
9	"	"	"	"	"	"	1.5	"	"	"	"	"	×	—
10	"	"	"	"	"	"	0.03	"	0.5	"	"	"	×	—
11	"	"	"	"	"	"	"	"	33	"	"	"	△	○

【0069】

実施例 2 ~ 5

実施例 1 で用いた P V A の代わりに表 1 に示す P V A を用いること以外は、実施例 1 と同様の方法でマルチフィラメントを得た。紡糸性、延伸性は良好であり、後加工性について

10

20

30

40

50

も問題なかった。

【 0 0 7 0 】

実施例 6 , 7

可塑剤の添加量を変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法でマルチフィラメントを得た。紡糸性、延伸性は良好であり、後加工性についても問題はなかった。

【 0 0 7 1 】

実施例 8 , 9

可塑剤としてソルビトールへのエチレンオキサイド付加モル数を実施例 8 では 2 5 モル、実施例 9 では 1 モルとしたこと以外は、実施例 1 と同様の方法で繊維化を実施した。繊維化工程性良好でかつ後加工性も良好であった。

10

【 0 0 7 2 】

実施例 1 0 , 1 1

酸化防止剤の添加量を変更したこと以外は、実施例 1 と同様の方法で繊維化を実施した。繊維化工程性良好でかつ後加工性良好であった。

【 0 0 7 3 】

実施例 1 2 ~ 1 4

実施例 1 2 では、酸化防止剤として化 4 のものを 0 . 1 質量 %、さらに亜リン酸系酸化防止剤として化 1 0 の 1 , 1 , 3 - トリス (2 - メチル - 4 - ジトリデシルホスファイト - 5 - t - ブチルフェニル) ブタン (アデカ製、アデカスタブ 5 2 2 A) を 0 . 1 質量 % となるように P V A 組成物中に添加し、実施例 1 3 では酸化防止剤として化 1 のペンタエリスチリル-テトラキス [3 - (3 , 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート] (チバガイギー社製イルガノックス 1 0 1 0) を 0 . 1 質量 % となるように添加し、実施例 1 4 では、化 1 の酸化防止剤を 0 . 1 質量 %、更に化 1 0 の亜リン酸系酸化防止剤を 0 . 1 質量 % となるように添加したこと以外は実施例 1 と同様に実施した。いずれも繊維化工程性良好でかつ後加工性も良好であった。

20

【 0 0 7 4 】

実施例 1 5 , 1 6

実施例 1 と同様の P V A 組成物を第一成分として、第二成分として実施例 1 5 はナイロン 6 (宇部興産製 1 0 1 3) を用い、実施例 1 6 は、極限粘度 [η] 0 . 8 0 (フェノール / テトラクロロエタン = 1 / 1 , 3 0) のポリブチレンテレフタレートを用いて繊維化を実施した。紡糸温度を 2 6 0 、延伸倍率を 2 . 5 倍としたこと以外は実施例 1 と同様に繊維化を実施し、工程性良好に複合繊維を得た。また、水溶性についても 9 0 の水中で 1 時間処理した結果、容器への未溶解物の付着も認められず、極細繊維を得ることができた。

30

【 0 0 7 5 】

実施例 1 7 ~ 1 9

断面形状を変更したこと以外は実施例 1 と同様の方法で繊維化を実施した。繊維化工程性良好でかつ後加工性も良好であった。

熱水処理により実施例 1 7 は島成分の P V A が除去され、多孔中空構造となり、実施例 1 8 では、鞘成分の P V A が除去され細繊維化され、実施例 1 9 では P V A が除去され極細偏平繊維が形成されていた。また、容器への未溶解物の付着も認められなかった。

40

【 0 0 7 6 】

実施例 2 0

実施例 1 と同じ P V A 組成物を熔融紡糸機により 2 4 0 で丸孔ノズルより吐出し紡糸した。該紡糸原糸をローラープレート方式で通常の条件により延伸し、 7 5 d / 3 6 f のマルチフィラメントを得た。紡糸性、延伸性は良好で全く問題なかった。また、水溶性についても 9 0 の水中で 1 時間処理した結果、 9 6 % の溶解率となり、容器への未溶解物の付着も認められなかった。

また、上記で得られた P V A 延伸マルチフィラメント、極限粘度 0 . 6 8 のポリエチレンテレフタレートよりなる破断伸度 1 6 2 % の未延伸フィラメント系 [8 5 d / 4 8 f] お

50

よび極限粘度 0.67 のポリエチレンテレフタレートよりなる破断伸度 32 % の延伸フィラメント系〔50 d / 12 f〕を合系し、オーバーフィード率 5.5 % でインターレース混織を施した後、延伸倍率 1.072 倍、フリクションディスクノ系加工速度 (D / Y) = 1.782、仮燃速度 255 m / 分、第 1 ヒーター温度 180 の条件で仮燃加工を施して、ポリエステル系構造加工系を製造した。

上記で得られたポリエステル系構造加工系にダブルツイスターを用いて 800 回 / m の実燃を付与した後、このポリエステル系構造加工系を緯系とし、また通常のポリエチレンテレフタレート構造加工系〔135 d / 60 f : 鞘系 85 d / 48 f、芯系 50 d / 12 f〕に 1800 T / M の実燃を付与して緯系とし、1 / 2 ツイル織物を製造した。このときの緯系 : 経系の質量比は 1 : 1 であった。得られた生機を、ソーダ灰を用いて精練 - リラックス処理を行った後、190 でプセットし、次いで熱水中に温度 95 で 60 分処理を行って、PVA 延伸系のすべてを溶解除去した。

【0077】

得られた織物を常法どおり水洗、乾燥、染色加工を行った後、170 の温度で幅出しをしないでシワを取る程度の張力でファイナルセットを行って織物を得た。

得られた織物は軽量感があり、かつ伸縮性を有し良好な張り腰を有するものであった。また、織物の切断面を電子顕微鏡で観察したところ高空隙構造が発現していることが観察された。

【0078】

また、実施例 1 で得られた PVA 延伸系と、シリカを 3 質量 % 含有する〔 〕0.65 の Y 型異形断面ポリエチレンテレフタレートフィラメント (沸水収縮率 : 3.5 %、乾熱収縮率 : 5.0 %、75 d / 48 f) と、シリカを 3 質量 % 含有する〔 〕0.65 の丸断面ポリエチレンテレフタレートフィラメント (沸水収縮率 : 14 %、乾熱収縮率 : D S r 18 %、75 d / 24 f) とを用い、流体交絡処理を行い、混織系を製造した。工程性は良好で問題なく製造可能であった。

得られた混織系を用い、経系と緯系として使い 1 / 1 の平織物を製織した。製織工程も特に問題なく実施できた。得られた平織物を精練リラックス処理の後、boil x 60 分間処理した結果、PVA 延伸系が選択的に溶出し、優れたふくらみとソフトタッチ、さらに良好な張り腰を有する布帛が得られた。

【0079】

更に、実施例 1 で得られた PVA 延伸系を用い、250 T / m の追燃を施して経系とし、緯系はそのまま平織物 (経 120 本 / インチ、緯 95 本 / インチ) を作成し、これをケミカルレース基布とし、刺繍系にはレーヨン系を用い、デザインはインナー用途のチュールレースを選定し、ケミカルレースを作成した。ついで 98 熱水で処理してチュールを仕上げたところ、PVA 繊維からなる基布は完全に溶解され、刺繍の細かい模様も美しく仕上がっていた。

【0080】

比較例 1, 2

比較例 1 は、酸化防止剤ナシ以外は、実施例 1 と同様に実施した。紡糸温度が 270 前後から PVA 組成物中に発泡現象が発生し、紡糸時の糸切れが多くなり、繊維化工程性は不十分なレベルであった。比較例 2 は、化 4 の酸化防止剤 10 質量 % 含有させた以外は、実施例 1 と同様に実施した。実施例 1 程糸切れが多くなかったが不十分なレベルでかつ紡糸フィルター詰まりが早く、ランニング性としては十分なレベルにいたらなかった。

【0081】

比較例 3 ~ 9

実施例 1 で用いた PVA の代わりに表 1 に示す PVA を用いること以外は実施例 1 と同様に紡糸を実施した。

比較例 3 及び 7 は PVA の熔融粘度が高すぎて巻取り不可であった。

比較例 4 は PVA の熔融粘度が低すぎて曳糸性不良となり、単糸切れが頻発した。

比較例 5 及び 9 は PVA が熱分解、ゲル化を起こして紡糸性が悪く巻き取れなかった。

10

20

30

40

50

比較例 6 は、PVA の結晶性が低下しているためと推定される糸の膠着が起こり、解舒することが安定してできず、延伸性不良であった。

比較例 8 は、紡糸性、延伸性は問題なかったが、90 の水中で 1 時間処理しても、未溶解物が多く残り、水溶性不良であった。

【0082】

比較例 10, 11

表 1 に示すようにソルビトール / エチレンオキシドの組成比及びその添加量を変更すること以外は実施例 1 と同様に紡糸を実施した。

比較例 10 は可塑剤の量が少ないため、予想される可塑効果が得られず長時間紡糸においてゲル化の問題が生じた。

比較例 11 は、紡糸性時糸切れが多くかつ繊維強度が低く、実用性のないものであった。

【0083】

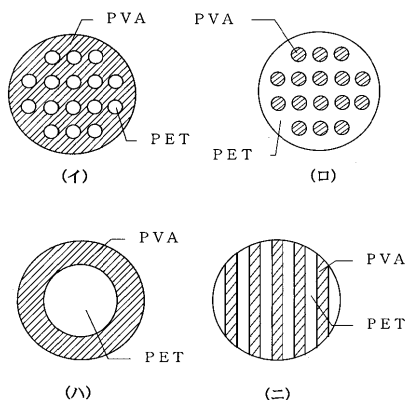
【発明の効果】

本発明において、特定の構造を満たすポリビニルアルコールへ特定の可塑剤及び特定の酸化防止剤を所定量配合した PVA 組成物は、格別の方法を採用することなく、通常の溶融ポリマー同様溶融成形法が任意に採用され、繊維、フィルム、シートなどの任意の形状の成形物を得ることができる。本発明の PVA 組成物からなる繊維は、単独成分からなる繊維は勿論のこと、PVA 組成物を一成分とする他の溶融ポリマーとの複合繊維及び混合繊維も可能であり、紡糸原糸及び延伸糸を包含するが、延伸糸を熱処理、捲縮、切断などの所望の後処理に付して得られた繊維をも包含する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の複合繊維断面の一例を示す断面拡大図である。

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
C 0 8 L 71/02 (2006.01) C 0 8 L 71/02

(72)発明者 山川 樹
岡山県倉敷市酒津 1 6 2 1 番地 株式会社クラレ内

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 3 9 9 2 6 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 4 1 4 6 7 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 1 0 2 9 1 8 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 7 2 7 7 5 (J P , A)
特開 2 0 0 1 - 0 8 9 9 3 2 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
C08L、C08F、D01F6,8