

(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 1

CO8L 29/04	(2006.01)	CO8L 29/04	A
CO8K 5/06	(2006.01)	CO8K 5/06	
CO8K 5/13	(2006.01)	CO8K 5/13	
DO1F 6/50	(2006.01)	DO1F 6/50	Z
DO1F 8/10	(2006.01)	DO1F 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纖維。

【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、フィルムおよび纖維に関する。また、本発明は、かかる纖維を含む糸、織物、編物等の纖維構造物と該纖維構造物を水で処理して得られる纖維製品に関する。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）からなる水溶性纖維としては、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纖維、2) 原液溶媒が水系である乾式紡糸法による纖維、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）法による纖維が知られている。

【0003】

これらの水溶性PVA纖維は、ステープルまたはショートカット纖維として乾式不織布や紡績糸、製紙分野などで用いられたり、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纖維は纖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纖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、纖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、紡糸工程で使用され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、溶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つた。

【0005】

30

一方、PVA系水溶性纖維を溶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。

【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、纖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】

40

PVAを溶融紡糸法で纖維化した例としては、例えば、少量のオレフィンを共重合した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融紡糸し、得られた芯鞘型複合纖維から織物を作成し、次いで複合纖維中の共重合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纖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纖維について、後工程で変性PVAを溶解除去することが提案されている。

50

## 【0008】

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、纖維化の工程で单糸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纖維化における工程安定性の両者を満たす纖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糸の製造技術のように、水溶性の纖維を完全に除去する場合は、複合纖維ではなくPVAからなる単独纖維が使用されることになる。複合纖維の場合は、かりに水溶性PVAの纖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纖維形成性を有していれば纖維化が可能であるが、単独纖維の場合は、PVA自体が充分な纖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、複合纖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。

## 【0009】

一方、使い捨ての纖維製品には不織布形態の構造物がしばしば使用され、PVA纖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纖維を用いたものが殆どである。特開平5-345013号公報には、一部に溶融紡糸法による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

## 【0010】

## 【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纖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、纖維断面形状の制限、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纖維を溶融紡糸法で安定して提供することである。また、そのような纖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

## 【0011】

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纖維である。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纖維である。

40

## 【0012】

## 【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。

## 【0013】

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、纖維化できない。重合度が600を越えると溶融粘度が高すぎて、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、水溶液で纖維を溶解するときに溶解速度が速くなるばかりでなく纖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溶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、本発明の纖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、安定した纖維化もできない。

【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、弾性率など纖維に関わる諸物性、融点、溶融粘度など溶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】

本発明の纖維における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、纖維強度が低くなると同時に、溶融紡糸時に纖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纖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溶融紡糸温度を高くする必要があり、その結果、溶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】

10

20

30

40

50

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。

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

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ッ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を越えると溶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。10

#### 【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酸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、バレリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、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バ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。20

#### 【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量体を導入した変性PVAであってもよいが、溶融紡糸性、水溶性、繊維物性の観点からは、共重合単量体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-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-オレフィン類、スマール酸、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30

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40

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单量体が挙げられる。これらの单量体の含有量は、通常20モル%以下、さらに好ましくは10モル%以下である。

【0024】

これらの单量体の中でも、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-ブ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单量体、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单量体が好ましい。

10

【0025】

特に、共重合性、溶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、纖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酸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】

本発明の纖維における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、得られた纖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溶融紡糸時の分解及びゲル化が著しく纖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鹼化するに際し、鹼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、鹼化して得られた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】

鹹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。鹹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。鹹化触媒は、鹹化反応の初期に一括添加しても良いし、鹹化反応の途中で追加添加しても良い。

鹹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、PVA 100質量部に対して、300～10000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のガラス転移点や溶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サイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイ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サイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイ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/EOランダム共重合物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サイド付加物が最も好ましい。

#### 【0031】

そして、纖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、ソルビトールのアルキレンオキサイド付加物、ポリグリセリンアルキルモノカルボン酸エステル、PO/EOランダム共重合物などの可塑剤を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サイ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。またエチレンオキサイ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、纖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つてもよいが、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。

本発明の纖維には、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%未満では可塑化性が不十分であり、30質量%を超えると纖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う点で好ましい。

#### 【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

10

20

30

40

50

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。

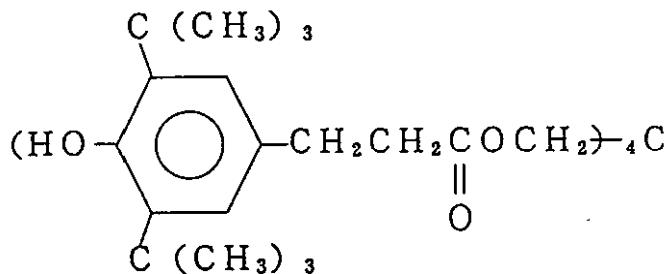
## 【0033】

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】

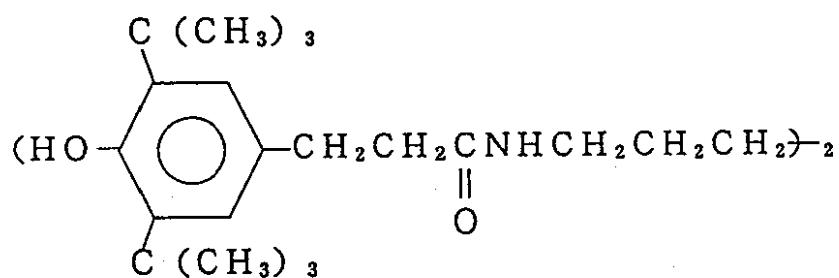
## 【化1】

10



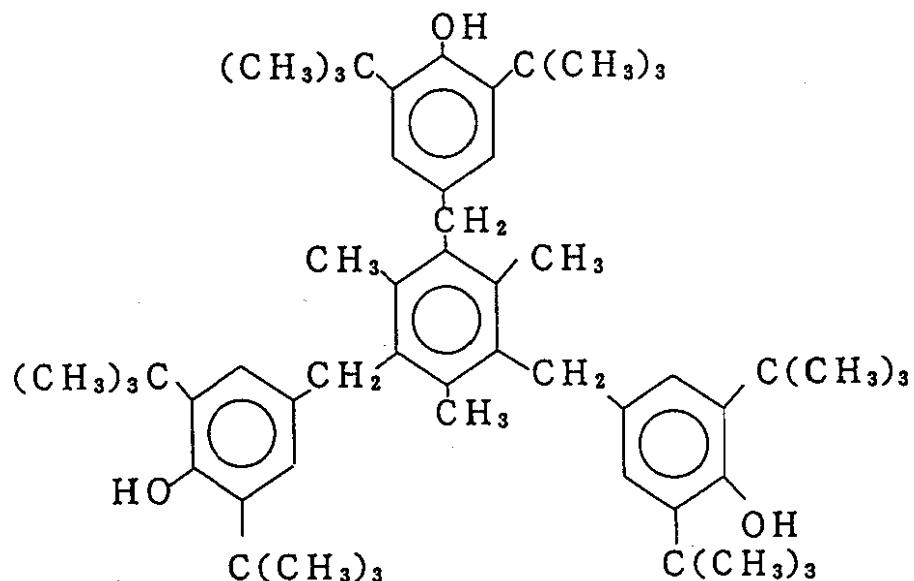
## 【化2】

20



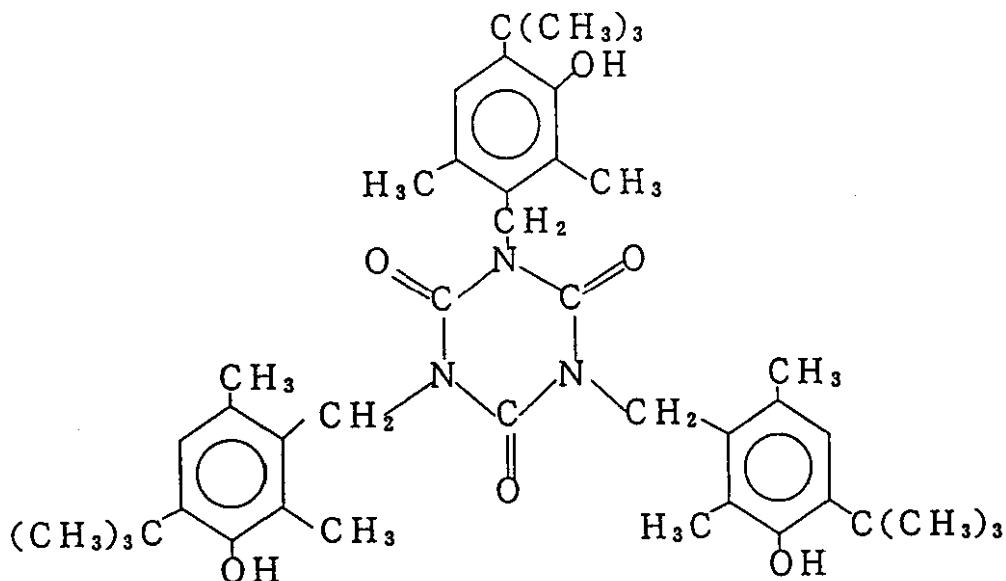
## 【化3】

30

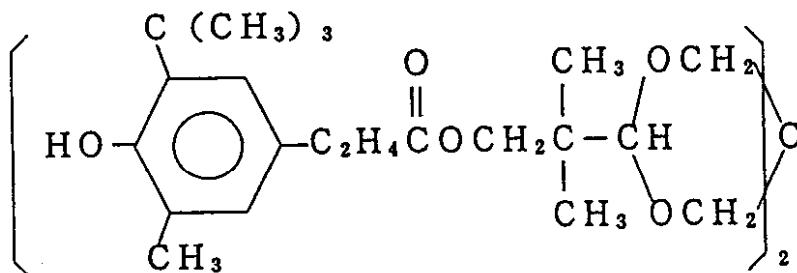


## 【化4】

40



## 【化5】



## 【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酸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

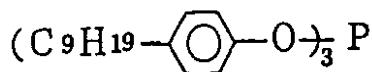
## 【0037】

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で示されるのもの、次亜リン酸系では化9で示されるものがあげられる。

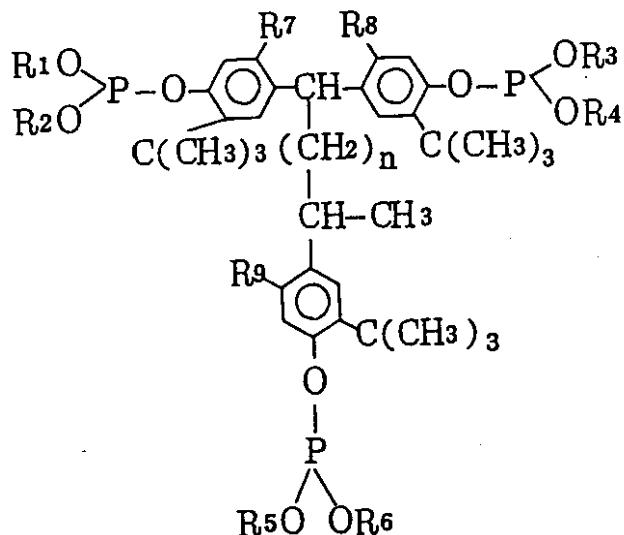
## 【0038】

## 【化6】

50



【化7】

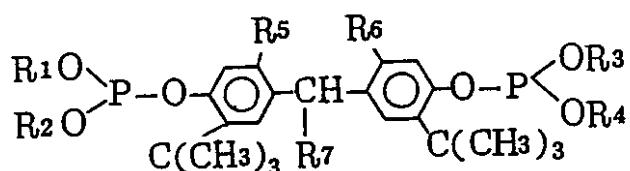


10

$\left\{ \begin{array}{l} R_1 \sim 6 : \text{炭素数 } 1 \sim 16 \text{ のアルキル基} \\ R_7 \sim 9 : \text{炭素数 } 1 \sim 5 \text{ のアルキル基} \\ n : 1 \sim 12 \text{ の整数} \end{array} \right.$

20

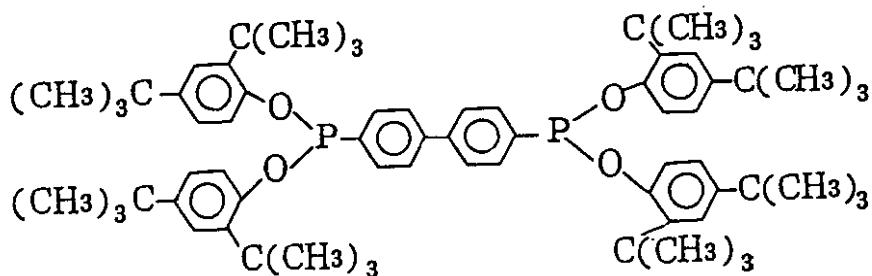
【化8】



30

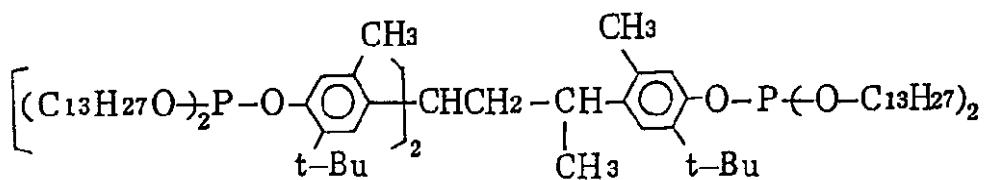
$\left\{ \begin{array}{l} R_1 \sim 4 : \text{炭素数 } 5 \sim 20 \text{ のアルキル基} \\ R_5, 6 : \text{炭素数 } 1 \sim 5 \text{ のアルキル基} \\ R_7 : \text{炭素数 } 1 \sim 10 \text{ アルキル基} \end{array} \right.$

【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う点で好ましい。

## 【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0.01μm以上5μm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0.02μm以上1μm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でき。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

一纖維として作用させることも可能である。

【0042】

複合纖維にする場合、PVAと組み合わさ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。  
20

【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-ヘキサンジオール、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。  
30

【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纖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纖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纖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纖維の劣化、分解を伴うので、かかるポリエステルを一成分とする複合纖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。  
40

【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、複合纖維全体を生分解性とすることが可能である。  
40

【0047】

本発明の纖維の製造は、単独紡糸、複合紡糸のいずれにおいても公知の溶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、溶融押出機でPVAのペレットを溶融混練し、溶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溶融混練し、引き続き同一の紡糸ノズルから吐出させればよい。

纖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 (HDmax) × 0.55 ~ 0.9 倍の延伸倍率でガラス転移点 (Tg) 以上の温度で延伸される。

延伸倍率が HDmax × 0.55 未満では十分な強度を有する纖維が安定して得られず、 HDmax × 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】

紡糸された纖維には、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ライド、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 変性シリコーン、ヤシ脂肪酸ジエタノールアミド、高分子アマイド、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 500 m / 分から 700 m / 分の範囲で纖維化が可能である。500 m / 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、700 m / 分を越えるような超高速では、纖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単独纖維は優れた水溶性を示すものであり、その水溶性は、纖維 1 g と 100 g 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 纖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。

【0052】

40

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

本発明のPVA 纖維の使用態様は、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纖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纖維と非水溶性纖維とから構造加工糸、混纖糸、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ェ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溶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、溶融押出機でPVAペレットを溶融混練し、溶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ます。

【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プル、紡績用ステープル、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、シーツ、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、おしごり、化粧用パフ、化粧用パック材、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]

10

20

30

40

50

PVAを鹼化度99.5モル%以上に鹼化後、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ィ連鎖の場合4.54ppm、ヘテロタクティシティ連鎖の場合4.36ppmおよびシンジオタクティシティ連鎖の場合は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(メトラー社、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の融点を示す吸热ピークのピークトップの温度で表した。 20

#### 【0060】

##### [纖維化工程性評価]

100kgの纖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。 20

: 3回以内 / 100kg

: 4回~7回 / 100kg

× : 8回以上 / 100kg

#### 【0061】

##### [纖維強度]

JIS-L1013に準じて測定した。 30

#### 【0062】

##### [水溶性]

得られた纖維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

#### 【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分間窒素バー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/cm<sup>2</sup>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、窒素ガスによるバー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<sup>2</sup>に、重合温度を 60 に維持し、上記の開始剤溶液を用いて 610 ml/h で AMV を連続添加して重合を実施した。10 時間に重合率が 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、窒素ガスをバーリングして脱エチレンを完全に行つた。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 ) を添加して鹹化を行つた。アルカリ添加後約 2 分で系がゲル化したものを粉碎器にて粉碎し、60 で 1 時間放置して鹹化を進行させた後、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、濾瀘別して得られた白色固体の PVA にメタノール 100 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 で 2 日間放置して乾燥 PVA を得た。

#### 【0064】

得られたエチレン変性 PVA の鹹化度は 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 で 3 日間減圧乾燥を行つて精製ポリ酢酸ビニルを得た。該ポリ酢酸ビニルを DMSO - d<sub>6</sub> に溶解し、500 MHz プロトン NMR ( JEOL GX - 500 ) を用いて 80 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 で鹹化した後、粉碎したものを 60 で 5 時間放置して鹹化を進行させた後、メタノールソックスレーを 3 日間実施し、次いで 80 で 3 日間減圧乾燥を行つ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 JIS

K 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 8.3 % であった。

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 で 1 日間減圧乾燥を行つた後に、DSC ( メトラー社、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 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サイドを 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 - デジメチルベンジル ) - 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 40 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。

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 [η] 0.68 ( フェノール / テトラクロルエタン 1/1 、 30 ) 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融押出し、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纖維を、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 で溶融紡出した。

#### 【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纖維を直ちにその冷却風吹き付け装置に導入して、温度 25 、湿度 6

10

20

30

40

50

5 R H % に調整した冷却空気を 0 . 5 m / 秒の速度で紡出纖維に吹き付けて、纖維を 50 以下（冷却風吹き付け装置の出口での纖維の温度 = 40 ）にまで冷却した。

#### 【 0 0 6 7 】

吐出された複合纖維の紡糸原始を 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、150 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 / 24 フィラメントの複合纖維延伸糸を得た。

纖維化工程性は良好で問題なかった。得られた複合纖維で筒編地を作成し、98 × 60 分間熱水中で処理したところ、PVA 成分が完全に溶出し、ポリエステルの極細纖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 12% o m f

Tohosalt TD 0 . 5 g / l

U l t r a M t - N<sub>2</sub> 0 . 7 g / l

浴比 = 50 : 1 135 × 40 分

染色後に還元洗浄 80 で実施。

染着率は 80 % 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	添加量%	複合比	纖維化工程性	容器中へ付着物
	重合度 mol%	ケン化度 mol%	T <sub>m</sub> ℃	変性種	変性量 mol%	OH基 3連鎖 mol%	Naオイ- ン 質量%	可塑剤組成 EO付加物1/2	添加量 %	種類	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	化4	0.1	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	ななし	—	99	0.03	"	"	"	"	"	"	○
5	"	98.4	208	エチルビニルエーテル	8	83	"	"	"	"	"	"	"	○
6	"	"	206	エチレン	10	"	"	"	5	"	"	"	"	○
7	"	"	"	"	"	"	"	"	15	"	"	"	"	○
8	"	"	"	"	"	"	"	1/25	10	"	"	"	"	○
9	"	"	"	"	"	"	"	1/1	"	"	"	"	"	○
10	"	"	"	"	"	"	"	1/2	"	"	0.05	"	"	○
11	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	○
12	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.3	"	"	○
13	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	○
14	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	○
15	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	0.1	ナイロン6	"	○
16	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	PBT	"	○
17	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	PET	(口)	○
18	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	(八)	○
19	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	(二)	○
20	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	"	—	○
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	"	"	"	"	"	"	"	化4	10	"	"	△	○	—
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

も問題なかった。

【0070】

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。

【0071】

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25モル、実施例9では1モルとしたこと以外は、実施例1と同様の方法で纖維化を実施した。纖維化工程性良好でかつ後加工性も良好であった。

10

【0072】

実施例10, 11

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

【0073】

実施例12~14

実施例12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10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522A)を0.1質量%となるようにPVA組成物中に添加し、実施例13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1010)を0.1質量%となるように添加し、実施例14では、化1の酸化防止剤を0.1質量%、更に化10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。いずれも纖維化工程性良好でかつ後加工性も良好であった。

20

【0074】

実施例15, 16

実施例1と同様のPVA組成物を第一成分として、第二成分として実施例15はナイロン6(宇部興産製1013)を用い、実施例16は、極限粘度[ ]0.80(フェノール/テトラクロルエタン=1/1、30)のポリブチレンテレフタレートを用いて纖維化を実施した。紡糸温度を260、延伸倍率を2.5倍としたこと以外は実施例1と同様に纖維化を実施し、工程性良好に複合纖維を得た。また、水溶性についても90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、極細纖維を得ることができた。

30

【0075】

実施例17~19

断面形状を変更したこと以外は実施例1と同様の方法で纖維化を実施した。纖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17は島成分のPVAが除去され、多孔中空構造となり、実施例18では、鞘成分のPVAが除去され細纖度化され、実施例19ではPVAが除去され極細偏平纖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

【0076】

実施例20

実施例1と同じPVA組成物を溶融紡糸機により240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、75d/36f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90の水中で1時間処理した結果、96%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PVA延伸マルチフィラメント、極限粘度0.68のポリエチレンテレフタレートよりなる破断伸度162%の未延伸フィラメント糸[85d/48f]お

50

より極限粘度 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糸 [50 d / 12 f] を合糸し、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 / 糸加工速度 (D/Y) = 1.782、仮撚速度 255 m / 分、第 1 ヒーター温度 180 の条件で仮撚加工を施して、ポリエステル系構造加工糸を製造した。

上記で得られたポリエステル系構造加工糸にダブルツイスターを用いて 800 回 / m の実撚を付与した後、このポリエステル系構造加工糸を緯糸とし、また通常のポリエチレンテレフタレート構造加工糸 [135 d / 60 f : 鞘糸 85 d / 48 f、芯糸 50 d / 12 f] に 1800 T / M の実撚を付与して緯糸とし、1/2 ツイル織物を製造した。このときの緯糸：経糸の質量比は 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 でプレセットし、次いで熱水中に温度 95 で 60 分処理を行って、PVA 延伸糸のすべてを溶解除去した。 10

#### 【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 延伸糸と、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：DSr 18 %、75 d / 24 f）とを用い、流体交絡処理を行い、混織糸を製造した。工程性は良好で問題なく製造可能であった。 20

得られた混織糸を用い、経糸と緯糸として使い 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 1 × 60 分間処理した結果、PVA 延伸糸が選択的に溶出し、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 延伸糸を用い、250 T / m の追撚を施して経糸とし、緯糸はそのままで平織物（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、刺繡糸にはレーヨン糸を用い、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 热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、刺繡の細かい模様も美しく仕上がっていった。 30

#### 【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、纖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 程糸切れが多くは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。 40

#### 【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 の溶融粘度が高すぎて巻取り不可であった。

比較例 4 は PVA の溶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。 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／エチレンオキサイ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纖維強度が低く、実用性のないものであった。

【0083】

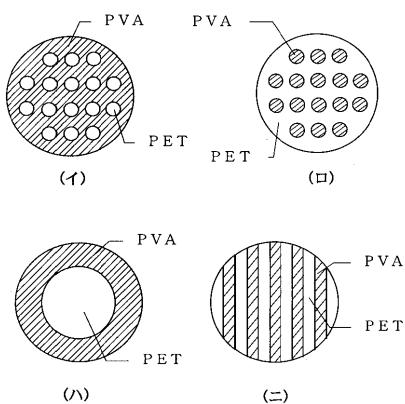
【発明の効果】

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、纖維、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 組成物からなる纖維は、単独成分からなる纖維は勿論のこと、PVA 組成物を一成分とする他の溶融ポリマーとの複合纖維及び混合纖維も可能であり、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纖維をも包含する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の複合纖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 08 L 71/02 (2006.01) C 08 L 71/02

(72)発明者 山川 樹  
岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

審査官 渡辺 陽子

(56)参考文献 特開2000-239926 (JP, A)  
特開平09-241467 (JP, A)  
特開2000-102918 (JP, A)  
特開平09-272775 (JP, A)  
特開2001-089932 (JP, A)

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