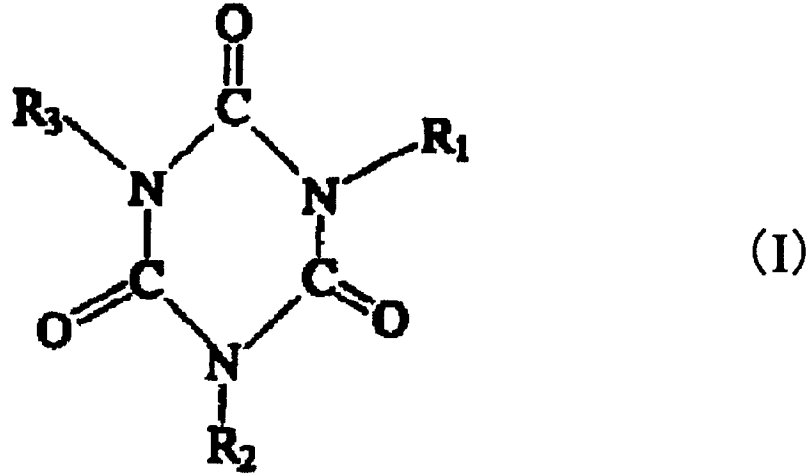


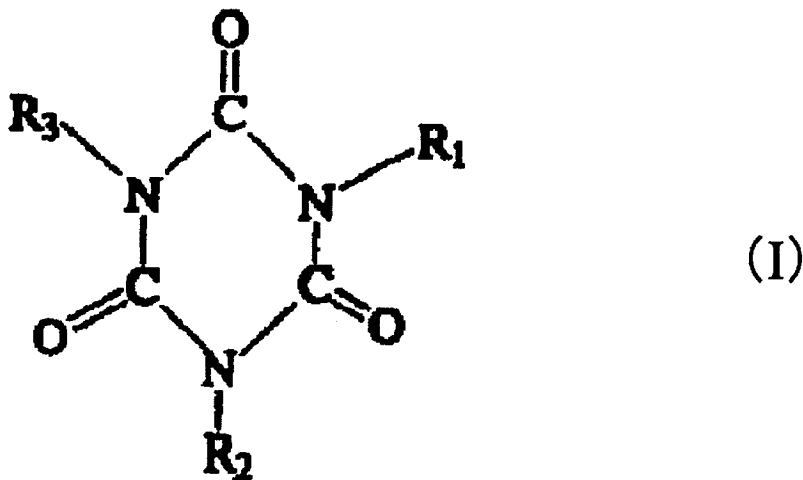


1. 一种纤维,是将下述树脂组合物成型而形成的,所述树脂组合物仅由脂肪族聚酯树脂组成,所述脂肪族聚酯树脂是,通过将通式 (I) 表示的至少一种化合物添加到分子链末端具有羧基的脂肪族聚酯树脂中,由该化合物使分子链末端的一部分或全部的羧基被封端的脂肪族聚酯树脂,



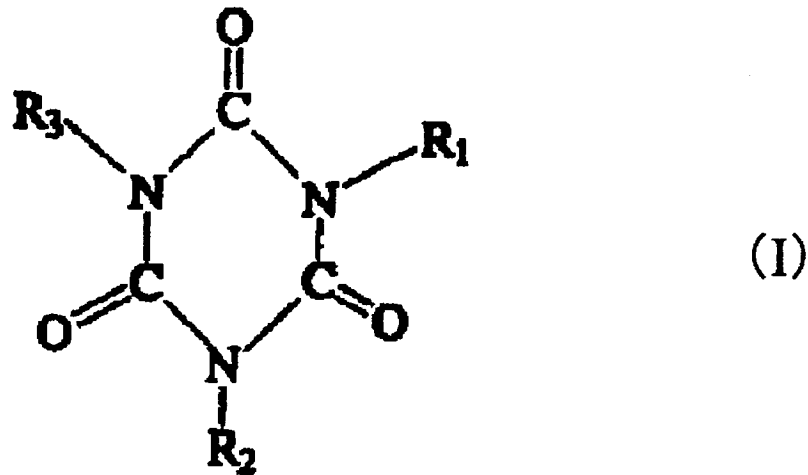
其中,  $R_1 \sim R_3$  中,至少有一个是缩水甘油基,其余的表示氢原子,碳原子数为 1 ~ 10 的烷基,羟基,烯丙基。

2. 一种纤维,是将下述树脂组合物成型而形成的,所述树脂组合物仅由分子链末端中的一方末端或双方末端的羧基被通式 (I) 表示的至少一种化合物封端的脂肪族聚酯树脂组成,



其中,  $R_1 \sim R_3$  中,至少有一个是缩水甘油基,其余的表示氢原子,碳原子数为 1 ~ 10 的烷基,羟基,烯丙基。

3. 一种纤维,是将下述树脂组合物成型而形成的,所述树脂组合物仅由分子链末端中的一方末端或双方末端的羧基被通式 (I) 表示的至少一种化合物封端的脂肪族聚酯树脂、和进一步混合存在的通式 (I) 表示的至少一种的化合物组成,



其中,  $R_1 \sim R_3$  中, 至少有一个是缩水甘油基, 其余的表示氢原子, 碳原子数为 1 ~ 10 的烷基, 羟基, 烯丙基。

4. 如权利要求 1 ~ 3 任一项所述的纤维, 其特征在于, 树脂组合物中的羧基末端的浓度是 0 ~ 15 当量 / ton。

5. 如权利要求 1 ~ 4 任一项所述的纤维, 其特征在于, 通式 (I) 表示的化合物的添加量占全部树脂组合物总重量的 0.1 ~ 8 重量%。

6. 如权利要求 1 ~ 5 任一项所述的纤维, 其特征在于, 脂肪族聚酯树脂是聚乳酸。

7. 如权利要求 6 所述的纤维, 其特征在于, 构成树脂组合物的脂肪族聚酯的分子量分别在以下的范围内,

$M_w$ : 8 万 ~ 50 万

$M_w / M_n$ : 1.5 ~ 4

$M_w$  为重均分子量,  $M_n$  为数均分子量, 是使用凝胶渗透色谱仪进行测定, 通过聚苯乙烯换算的值。

8. 如权利要求 7 所述的纤维, 其特征在于,  $M_w / M_n$  为 1.5 ~ 3。

9. 如权利要求 8 所述的纤维, 其特征在于,  $M_w / M_n$  为 1.5 ~ 2。

10. 如权利要求 1 ~ 9 任一项所述的纤维, 其特征在于, 通式 (I) 表示的化合物是选自: 二烯丙基一缩水甘油基异氰脲酸酯, 一烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯, 三缩水甘油基异氰脲酸酯中的 1 种以上的化合物。

11. 如权利要求 1 ~ 10 任一项所述的纤维, 其中, 树脂组合物是将分子链末端具有羧基的脂肪族聚酯树脂和通式 (I) 表示的至少一种化合物在熔融状态、或溶液状态下混合而制成的。

12. 如权利要求 1 ~ 11 的任一项所述的纤维, 其特征在于,  $L^*a^*b^*$  表色系中的红色指标  $a^*$  为 -5 ~ 5,  $b^*$  为 -6 ~ 6。

13. 一种成型体, 是由权利要求 1 ~ 8 和 10 ~ 11 的任一项所述的纤维构成的复丝, 该复丝显示下述的物理性质:

**Mw/Mn**            **1.5 ~ 2.5**

**强度**    **2 ~ 8cN/dtex**

**伸长率**    **20 ~ 80%**

**沸水收缩率**    **0 ~ 20%**

**丝条粗细不匀度**    **0.1 ~ 2%**

**强度保持率**        **50 ~ 99%。**

14. 一种成型体,是由权利要求 9 所述的纤维构成的复丝,该复丝显示下述的物理性质:

**Mw/Mn**            **1.5 ~ 2**

**强度**    **2 ~ 8cN/dtex**

**伸长率**    **20 ~ 80%**

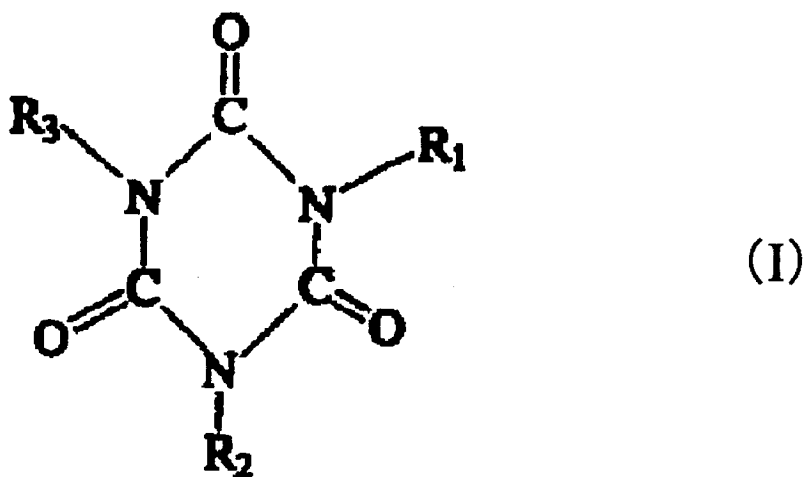
**沸水收缩率**    **0 ~ 20%**

**丝条粗细不匀度**    **0.1 ~ 2%**

**强度保持率**        **50 ~ 99%。**

15. 一种纤维的制造方法,其特征在于,将按照下述树脂组合物的制造方法制造获得的树脂组合物进行熔融纺丝形成纤维时,纺丝温度为 200 ~ 250℃,熔融滞留时间为 180 ~ 1800 秒,纺丝速度为 500 ~ 10000m / 分钟,

所述树脂组合物的制造方法是,相对于分子链末端具有羧基的脂肪族聚酯树脂,使通式 (I) 表示的化合物的添加量达到 0.1 ~ 40 重量%,将该化合物或含有该化合物的组合物装入捏和机中,在混炼温度为 200 ~ 250℃,熔融滞留时间小于等于 300 秒的条件下进行混炼后,挤出,

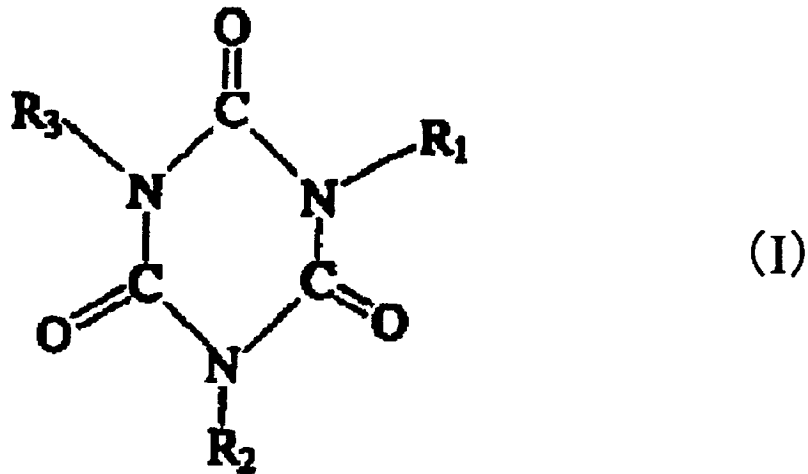


其中,  $R_1 \sim R_3$  中,至少有一个是缩水甘油基,其余的表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、羟基、烯丙基。

16. 一种纤维的制造方法,其特征在于,将由按照下述树脂组合物的制造方法制造获得的树脂组合物形成的颗粒和,由分子链末端具有羧基的脂肪族聚酯树脂形成的颗粒进行

混合,并且调整使得通式(I)表示的化合物的量达到0.1~8重量%,纺丝温度为200~250℃,熔融滞留时间为180~1800秒,纺丝速度为500~10000m/分钟,

所述树脂组合物的制造方法是,相对于分子链末端具有羧基的脂肪族聚酯树脂,使通式(I)表示的化合物的添加量达到0.1~40重量%,将该化合物或含有该化合物的组合物装入捏和机中,在混炼温度为200~250℃,熔融滞留时间小于等于300秒的条件下进行混炼后,挤出,



其中, $R_1 \sim R_3$ 中,至少有一个是缩水甘油基,其余的表示氢原子、碳原子数为1~10的烷基、羟基、烯丙基。

## 树脂组合物,成型体及其的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含有一部分或全部的羧基末端被特定的化合物封端的脂肪族聚酯树脂的树脂组合物以及成型体,本发明涉及的树脂组合物以及成型体,与现有的脂肪族聚酯相比,在耐水解性、强度、色调方面具有更加优秀的特性。

### 背景技术

[0002] 最近,随着全球范围内的环境意识的提高,人们迫切希望开发出能在自然环境中分解的纤维材料。例如,传统的广泛使用的塑料几乎都是以石油资源为主要原料的,因此石油资源将来的枯竭,以及由于大量地消费石油资源而导致地球温暖化不断加剧,这些都是令人担忧的问题。

[0003] 基于上述的原因,近几年来脂肪族聚酯等,各种各样的塑料或纤维的研究和/或开发非常活跃。其中,通过微生物分解的塑料,即利用了生物降解性的塑料的纤维受人注目。

[0004] 如果能以依靠从大气中吸取二氧化碳生长的植物资源作为原料的话,不仅可以期待通过二氧化碳的循环抑制地球温暖化,而且还有可能同时解决资源枯竭的问题。因此,人们将注意力集中到以植物资源作为原料的塑料,也就是利用了生物资源的塑料。

[0005] 现有的利用了生物资源的生物降解性塑料,一般都存在力学特性或耐热性差以及生产成本高的问题,所以不能作为广泛使用的塑料使用。另一方面,作为力学特性、耐热性比较高,生产成本较低的生物降解性塑料,近几年来最受瞩目的是,由淀粉发酵获得的乳酸为原料的聚乳酸。

[0006] 聚乳酸,例如,在医疗领域作为手术用缝合线从很久以来就开始被使用了,但是,最近,通过量产技术的提高,在价格方面聚乳酸也可以同其他的广泛使用的塑料相竞争了。因此,利用聚乳酸作为纤维的产品开发也活跃起来。

[0007] 在聚乳酸纤维开发方面,先进行了利用生物降解性的农业材料,土木材料等的开发,接着作为聚乳酸的更大型的用途,期望将其应用于服装面料用途,窗帘、地毯等室内装饰用途,车辆内部装饰用途,工业材料用途等。但是,在用于服装面料用途或工业材料用途时,聚乳酸的耐水解性较低成为很大的问题。例如,将聚乳酸纤维制成布帛,为了进行较深色的染色而在 120 ~ 130℃ 的高温染料溶液中染色时,则会由于聚乳酸急速地进行水解,而使纤维的强度降低到只有原来的几分之一。另外,如果将聚乳酸的纤维制品在热带地区常见的高温,高湿度的条件下进行长时间处理时,同染色加工一样,因加水分解造成强度降低。对于喷射成型体也有同样的问题,随着时间的流逝,加水分解不断进行,进一步,伴随分子量的降低,加水分解的速度被加速,最后喷射成型体变得面貌全非。

[0008] 作为改善聚乳酸的耐气候性的方法,通常有抑制加水分解的方法,例如,专利文献 1 ~ 5 中的报道。在专利文献 1 中,通过尽可能地抑制聚乳酸的水分含量,从而抑制纤维制造工序中的加水分解,在专利文献 2 ~ 5 中公开了,通过分别添加单碳化二亚胺,噁唑啉化合物,环氧化合物,聚碳化二亚胺化合物从而提高了耐水解性的纤维。但是,关于专利文献 1

的方法,虽然抑制了制造工序中的加水分解,但是聚乳酸的本身的特性没有任何改变,耐久性依然很低。另外,专利文献 2 以及专利文献 5 的碳化二亚胺化合物,在熔融成形时会产生来源于该原料的异氰酸酯,从而有使制造工序中的作业环境恶化,或者存在获得的成形物的色调泛黄的问题。另外,本发明者等人对专利文献 3 或专利文献 4 中记载的化合物进行跟踪调查时发现,因为羧基末端的封端性不充分,与无添加的制品相比,专利文献 3 或专利文献 4 中记载的化合物的耐久性虽然提高了,但实用性方面还不能充分令人满意。

[0009] 专利文献 1 :特开 2000-136435 号公报 (第 2 页)

[0010] 专利文献 2 :特开 2001-261797 号公报 (第 3 页)

[0011] 专利文献 3 :特开 2001-323056 号公报 (第 3 页)

[0012] 专利文献 4 :特开 2001-335626 号公报 (第 3 页)

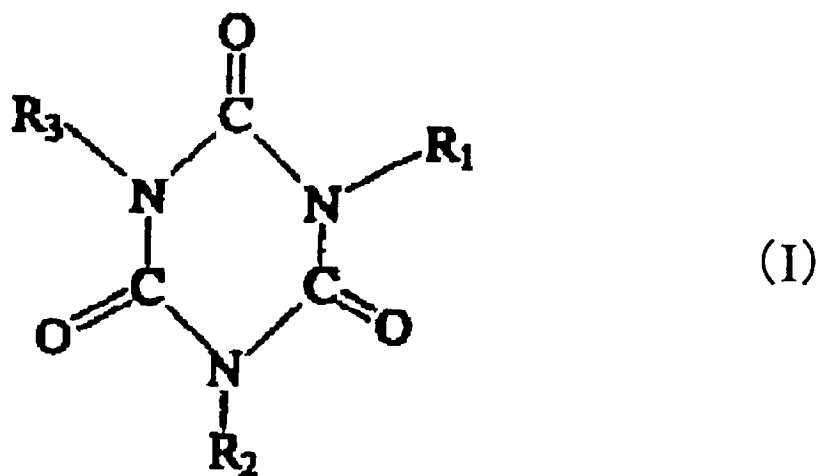
[0013] 专利文献 5 :特开 2003-301327 号公报 (第 3 页)

### 发明内容

[0014] 本发明的课题在于提供一种具有优异地耐水解性,强度以及色调特性的脂肪族聚酯组合物。

[0015] 上述课题是通过提供一种含有脂肪族聚酯树脂的树脂组合物而解决的,上述脂肪族聚酯树脂是,通过将通式 (I) 表示的至少一种的化合物添加到含有分子链末端上有羧基的脂肪族聚酯树脂的树脂组合物中,利用该化合物使分子链末端的一部分或全部的羧基被封端的脂肪族聚酯树脂。

[0016]



[0017] 其中,  $R_1 \sim R_3$  中,至少有一个是缩水甘油基,其余的表示氢原子,碳原子数为 1 ~ 10 的烷基,羟基,烯丙基。

[0018] 通过本发明可以获得具有优异地耐水解性,强度以及色调特性的脂肪族聚酯组合物以及成形品。

### 附图说明

[0019] 图 1 是优选用于制造本发明纤维的纺丝装置的概略图。

[0020] 图 2 是优选用于制造本发明纤维的拉伸装置的概略图。

[0021] 符号说明

- [0022] 1: 纺丝料斗
- [0023] 2: 双轴挤出捏和机
- [0024] 3: 纺丝组件
- [0025] 4: 纺丝板
- [0026] 5: 喷丝头
- [0027] 6: 单体吸入装置
- [0028] 7: 单流式冷却装置
- [0029] 8: 丝条
- [0030] 9: 给油装置
- [0031] 10: 第 1 牵引辊
- [0032] 11: 第 2 牵引辊
- [0033] 12: 卷绕机
- [0034] 13: 卷绕丝 (卷绕丝筒)
- [0035] 14: 卷绕丝筒
- [0036] 15: 喂丝辊
- [0037] 16: 第 1 热辊
- [0038] 17: 第 2 热辊
- [0039] 18: 冷辊
- [0040] 19: 导丝钩 (环)
- [0041] 20: 卷取丝 (卷取丝筒)

### 具体实施方式

[0042] 本发明中使用的脂肪族聚酯树脂是指,脂肪族烷基链通过酯键被连接的聚合物,所述聚合物在末端上有羧基。在此所说的“末端上有羧基”的含义,并不必所有的末端上都有羧基,其也包括至少末端的一部分有羧基的聚合物。例如,可以列举聚乳酸,聚羟基丁酸酯,聚丁烯琥珀酸酯,聚乙醇酸,聚己内酯等。其中,如上所述,最优选聚乳酸。

[0043] 另外,本发明中所说的“含有分子链末端上有羧基的脂肪族聚酯树脂的树脂组合物”是指,例如,如果选择聚乳酸作为脂肪族聚酯树脂的话,其含义是下述 3 种聚合物的混合物,即,“树脂组合物”中的大部分为一端是羧基末端,另一端上有羟基的聚合物,除此之外,还有两末端上具有羧基的聚合物,以及两端的末端上具有羟基的聚合物。

[0044] 例如,“含有利用通式 (I) 表示的化合物使分子链末端的一部分或全部的羧基被封端的脂肪族聚酯树脂的树脂组合物”是指,例如,如果选择聚乳酸作为脂肪族聚酯树脂的话,可认为是下述聚合物和聚合物以外的物质的混合物,作为聚合物可以认为是两末端被通式 (I) 表示的化合物封端的聚合物、一末端被通式 (I) 表示的化合物封端的聚合物 (其中包含另一末端是羧基的聚合物、和另一末端是羟基的聚合物这 2 种)、以及未反应的上述 3 种聚合物混合存在。进而,作为聚合物以外的物质,认为存在未反应或过剩的通式 (I) 的化合物。

[0045] 这些都是假设将聚乳酸用为脂肪族聚酯,将包含 1 个缩水甘油基的化合物用作通式 (I) 化合物的情况,实际上,存在将多种聚合物用作脂肪族聚酯的情况,还存在将包含多



个缩水甘油基的化合物用作通式 (I) 化合物的情况,在上述情况下,存在发生少量的交联反应的可能性,因此可以认为“树脂组合物”中的构成单元会进一步增多。

[0046] 在本发明中,很难正确地记载这些构成单元,因此使用“从.....获得的树脂组合物”,“含有.....的树脂组合物”或者“由.....构成的树脂组合物”的记述形式,无论上述那一种记述形式都表示混有除所记载的构成单元之外的物质。

[0047] 上述的聚乳酸是指以  $-(O-CHCH_3-CO)-$  为重复单元的聚合物,是指将乳酸、丙交酯等的乳酸的低聚物聚合而成的聚合物。乳酸存在 D-乳酸和 L-乳酸 2 种旋光异构体,因此,其聚合物也有仅由 D 型旋光异构体构成的聚 (D-乳酸) 和仅由 L 型旋光异构体构成的聚 (L-乳酸),以及由两种旋光异构体构成的聚乳酸。聚乳酸中随着 D-乳酸或者 L-乳酸的光学纯度降低,其结晶性降低,熔点下降的幅度增大。为了保持纤维的耐热性,优选聚乳酸的熔点大于等于  $150^{\circ}\text{C}$ ,因此优选光学纯度为大于等于 90%。

[0048] 除了如上所述 2 种旋光异构体单纯地混合而成的体系外,如果将上述 2 种旋光异构体共混制成纤维后,在  $140^{\circ}\text{C}$  以上进行高温热处理,制成形成了外消旋结晶的立体络合物,则可以将熔点提高到  $220 \sim 230^{\circ}\text{C}$ ,所以优选。

[0049] 对于上述聚乳酸的制造方法没有特殊限定,具体地可以列举,日本特开平 6-65360 号公报中公开的方法。即,在有机溶剂和催化剂存在下,将乳酸直接脱水缩合的直接脱水缩合法;日本特开平 7-173266 号公报中公开的在聚合催化剂存在下,使至少 2 种均聚物进行共聚并进行酯交换反应的方法;还有美国专利第 2,703,316 号说明书中所公开的方法,即将乳酸脱水制成环状二聚物后,进行开环聚合的间接聚合法等。

[0050] 这样获得的聚乳酸也是在末端具有羧基的聚合物。

[0051] 另外,在聚乳酸种作为低分子残留物存在残留的丙交酯,这些低分子残留物会成为诱发延伸或假捻加工工序中的加热器污染,染色加工工序中的染斑等染色异常的原因。另外,因为聚乳酸吸湿,水分同残留的丙交酯发生反应生成有机酸,从而促进纤维或纤维成型体的加水分解,降低耐久性。因此,聚乳酸中丙交酯的残留量优选为小于等于 0.3 重量%,更优选为小于等于 0.1 重量%,进一步优选为小于等于 0.03 重量%。通过后述方法可以测定聚乳酸中丙交酯的残留量。例如可以通过使用锥形干燥器等在  $80^{\circ}\text{C}$  以上的温度下进行处理从而使丙交酯气体化,在真空条件下或通入充入惰性气体进行处理使丙交酯气体从聚合物离开,由此可降低聚乳酸中丙交酯的残留量。

[0052] 另外,如果聚乳酸中残留着聚合催化剂,则会促进成型加工或制品中的加水分解或丙交酯的生成,所以优选使该聚合催化剂失去活性。为了使聚合催化剂失去活性,在聚合后期或聚合结束后加入螯合剂或酸性的磷酸酯,或者在制取的颗粒的表面涂敷螯合剂或磷酸酯,这样在熔融成型时通过混炼使残留的聚合催化物失去活性。作为聚合催化剂的失活剂使用的螯合剂,有有机类螯合剂和无机类螯合剂,尤其是无机螯合剂可以呈现出较高的效果。具体地,优选使用磷酸,亚磷酸,焦磷酸,聚磷酸等的磷酸类,其中从少量添加即可获得较高效果的角度考虑,尤其优选磷酸。

[0053] 另外,上述的聚乳酸,在不损害其性质的范围内,可以与乳酸以外的成分共聚。作为共聚成分,可以列举:聚乙二醇等的聚亚烷基醚二醇,聚丁烯琥珀酸酯或聚乙醇酸等的脂肪族聚酯,聚间苯二甲酸乙二醇酯等的芳香族聚酯,以及羟基羧酸、内酯、二羧酸、二醇等的酯键形成性的单体。其中,从与聚乳酸树脂的相容性良好考虑,优选聚亚烷基醚二醇。

[0054] 进一步,作为改性剂,可以含有脂肪族聚酯以外的聚合物,颗粒,晶种试剂,阻燃剂,增塑剂,抗静电剂,抗氧化剂,或紫外线吸收剂等添加物,或专利文献3中记载的润滑剂,着色颜料等。作为上述的着色颜料,除可以使用炭黑,氧化钛,氧化锌,硫酸钡,硫酸铁等的无机颜料之外,还可以使用花青类、苯乙烯类、酞菁类、蒽醌类、皮蒽酮类(perinone)、异吲哚啉酮类,喹诺酞酮类(quinophthalone), quinocridone类、硫代靛(thioindigo)类等的有机颜料。同样还可以使用碳酸钙、二氧化硅、氮化硅、粘土、滑石、高岭土、锆酸等的各种无机颗粒或交联高分子颗粒、各种金属颗粒等的颗粒类等的改性剂。进一步还可以含有少量的蜡类、硅油、各种表面活性剂、各种氟化树脂类、聚苯硫醚类、聚酰胺类、乙烯·丙烯酸酯共聚体、甲基丙烯酸甲酯共聚物等的聚丙烯酸酯类、各种橡胶类、离子交联聚合物类、聚氨酯类以及其他的热塑性弹性体类等的聚合物等。

[0055] 另外,关于本发明中使用的脂肪族聚酯的分子量,为了提高耐水解性,优选分子量较高的脂肪族聚酯,但是如果分子量过高,例如会出现熔融纺丝中的成形性或,延伸性降低的倾向,为了保持耐水解性,重均分子量 $M_w$ 优选为大于等于8万。作为下限更优选为大于等于10万,最优选为大于等于12万。另外,如果分子量超过50万,会出现上述的延伸性降低的倾向。其结果是分子的取向性恶化、纤维强度降低。因此, $M_w$ 优选为小于等于50万,更优选为小于等于35万,进一步优选为小于等于25万。

[0056] 另外,通过与上述通式(I)表示的化合物熔融混合,与脂肪族聚酯末端上的羧基发生反应,因此,本发明中构成组合物的脂肪族聚酯的重均分子量,数均分子量多少发生变动,构成组合物的脂肪族聚酯的重均分子量 $M_w$ 与数均分子量 $M_n$ 之间的比( $M_w/M_n$ )优选为1.5~4,更优选为1.5~3,最优选为1.5~2。该分子量比,即, $M_w/M_n$ 的比值是表示分子量分布的分散度的指标之一,该值越小表示分子量分布越窄。对于熔融纺丝工序来说, $M_w/M_n$ 的比值越小的聚合物,纺出的纤维在物性方面的差异越小,而且,在纺丝和/或牵引、拉伸、假捻,布帛制造工序中越能显示出稳定的工序通过性,所以 $M_w/M_n$ 的比值优选较小的。同样地,对于喷射成形来说, $M_w/M_n$ 的比值越小,越有可能获得无缺陷高品质的成形品。在此,使用凝胶渗透色谱仪进行测定,通过聚苯乙烯换算求出 $M_w, M_n$ 。

[0057] 另外,成型体是纤维时,在熔融纺丝工序中,尤其是为了制造出品质优良的被称为“极细”的纤维,该指标( $M_w/M_n$ 的比值)成为一个重要的参数。如果是单纤维纤度超过10dtex的纤维的话, $M_w/M_n$ 的比值小于等于4就可以了,但是,为了保证熔融纺丝工序中具有稳定的牵丝性,单纤维纤度为3~10dtex时,应使 $M_w/M_n$ 的比值小于等于3,单纤维纤度为1~3dtex时,应使 $M_w/M_n$ 的比值小于等于2.5,单纤维纤度为0.3~1dtex时,应使 $M_w/M_n$ 的比值小于等于2,进一步单纤维纤度为小于0.3dtex的极细纤维时,应使 $M_w/M_n$ 的比值小于等于1.8。

[0058] 本发明的目的在于,通过对羧基末端基进行封端从而提高耐水解性。另外,末端被封端后,组合物的力学特性,尤其是拉伸强度不会受到损害,但是,弹性率提高了,成形品的色调得到了大幅度地改善(白度高),还能防止经过长时间物性降低。作为完全能够满足这些特性的化合物,本发明者发现了上述通式(I)表示的具有三嗪结构的1~3个缩水甘油基官能团改性化合物。在此,通式(I)表示的化合物中, $R_1 \sim R_3$ 中必须至少一个是缩水甘油基。通过在三嗪结构上具有1~3个上述缩水甘油基,即使是在比较低的温度下成形的脂肪酸聚酯,也能高效率的与羧基末端基进行反应。另外,如同碳化二亚胺化合物那样没

有增粘作用,因此在熔融纺丝或拉伸工序中对分子链的取向没有妨碍,末端被封端后也能显示出优异的力学特性。并且,该化合物耐热性高,高温下成形也不会有着色的问题。进一步,因为耐光性也优异,所以非常适合用于外套或运动装的面料,汽车内部装饰材料,薄膜材料,绳索等,还适合用于暴露于阳光的用途。另外,在制造工序中也不增粘,不妨碍高速纺丝性,因此可以进行纺丝速度超过 10000m/分的高速纺丝,纺丝速度为 6000 ~ 10000m/分时获得的高速纺丝纤维的强度以及伸长特性,比同样的纺丝速度下由未添加品获得的纺丝优异。这些特性是以往的末端封端剂所没有的。

[0059] 另外, $R_1 \sim R_3$  上键合的缩水甘油基优选为 2 个,更优选为 1 个。当然,也可以是缩水甘油基的加成数不同的几种化合物的混合(通常在通式(I)的合成阶段,形成缩水甘油基的加成数为 1 ~ 3 个的混合物的分布)。另外,在  $R_1 \sim R_3$  之中,除缩水甘油基之外,其余的基团可以是选自氢原子,碳原子数为 1 ~ 10 的烷基,羟基,烯丙基组成的组合中基团。而且,烷基中的碳原子数较少的比较好,所以碳原子数优选为 1 ~ 5。其中,尤其从末端封端性和纤维的力学特性优异的观点考虑,在上述的化合物中,作为通式(I)表示的化合物优选使用二烯丙基一缩水甘油基异氰脲酸酯(以下记载为 DAMGIC),一烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯(以下记载为 MADGIC),三缩水甘油基异氰脲酸酯(以下记载为 TGIC)。

[0060] 上述的 TGIC 是化合物中具有 3 个缩水甘油基的三官能物质,在下述的 200 ~ 250°C 的成形温度范围内,不会形成交联结构,也不生成凝胶。因此,该化合物添加前后的分散度,即  $M_w/M_n$  的比值几乎不发生变化(如果形成交联结构,则相对于  $M_n$  的增加, $M_w$  的增加更多,所以  $M_w/M_n$  的值变大)。其结果是纺出的纤维的物性差异小,可以在超过 10000m/分的纺丝速度下进行超高速纺丝。另外,不但在纺丝、牵引工序,而且在拉伸,假捻,布帛制造工序中也能显示出稳定的工序通过性。

[0061] 上述通式(I)表示的化合物,例如是 TGIC 时,可以在存在催化剂的条件下,使异氰脲酸和环氧氯丙烷发生反应来制造 TGIC,也可以使用市售品。另外, TGIC 中残留的环氧氯丙烷的量越少熔融成形时的挥发越少,所以优选。TGIC 中的环氧氯丙烷的浓度优选为 0 ~ 1000ppm,更优选为 0 ~ 500ppm,进一步优选为 0 ~ 200ppm。

[0062] 另外,本发明的组合物,由于利用上述通式(I)的化合物将脂肪族聚酯树脂末端的一部分或全部的羧基进行了封端,所以本发明的组合物是羧基末端浓度低的组合物。在此,所谓的羧基末端浓度不但只指聚合物的羧基末端,还包括来源于残存的低聚物或单体的羧基末端,是指全部的羧基末端的总量。本发明中,为了赋予充分地耐水解性,羧基末端的浓度优选为小于等于 25 当量/ton,更优选为小于等于 15 当量/ton,进一步更优选为小于等于 10 当量/ton,特别优选为 0 ~ 7 当量/ton。另外,为了获得持续地耐水解性,优选组合物中残留未反应的通式(I)表示的化合物。通过上述的设计,使得加水分解新产生的羧基末端也被封端。可以通过上述通式(I)表示的化合物的添加量,控制羧基末端的浓度。这里,通式(I)表示的化合物的添加量,以环氧当量计,优选为相对于脂肪族聚酯的羧基末端总量的 1.05 倍当量以上。因此,该化合物的添加量依赖于原料脂肪族聚酯的羧基末端的总量,但通式(I)表示的化合物的添加量,相对于其与脂肪族聚酯树脂的总量,其含有量通常为 0.1 ~ 8 重量%。另外,在通式(I)表示的化合物的  $R_1 \sim R_3$  中,缩水甘油基的加成数为 2 或 3 时,通过脂肪族聚酯的链结合或交联反应,使得聚合物的  $M_w/M_n$  的比值有增大的倾向。另外,如果未反应物剩余过多,在熔融纺丝或布帛制造工序中被排出到纤维系之外,也

就不能用于本来的目的。因此,通常通式(I)表示的化合物的添加量,相对于其与脂肪族聚酯树脂的总量,通式(I)表示的化合物的添加量优选为0.2~5重量%,更优选为0.3~3重量%,进一步优选为0.4~2重量%。进而,该化合物的添加量,相对于脂肪族聚酯含有的羧基末端的浓度,优选过剩添加。这是因为,未反应而残留的化合物可以将制品水解产生的羧基末端进行封端,因此具有抑制羧基末端增加的效果。

[0063] 除上述通式(I)表示的化合物之外,也可以添加具有与羧基末端具有反应性的噁唑啉基,碳化二亚胺基,氮丙定(adiridine)基,亚胺基,异氰酸酯基的化合物并用。作为上述化合物的具体实例,可以列举,二异丙基苯基碳化二亚胺或亚苯基双噁唑啉等。

[0064] 另外,为了有效地使通式(I)表示的化合物和羧基末端基进行反应,还可以使用1种或2种以上下述化合物:可列举羧酸的金属盐、尤其是金属为碱金属化合物、碱土类金属化合物、进一步还有叔胺化合物、咪唑化合物、季铵盐、膦化合物、磷盐、磷酸酯、有机酸、路易斯酸。作为其具体的实例可以列举:氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化铯、碳酸氢钠、碳酸氢钾、碳酸钠、碳酸钾、碳酸锂、醋酸钠、醋酸钾、醋酸锂、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸锂、氢硼化钠、氢硼化锂、苯硼化钠、苯甲酸钠、苯甲酸钾、苯甲酸锂、磷酸氢化二钠、磷酸氢化二钾、磷酸氢化二锂、双酚A的二钠盐、双酚A的二钾盐、双酚A的二锂盐、苯酚的钠盐、苯酚的钾盐、苯酚的锂盐、苯酚的铯盐等的碱金属化合物;氢氧化钙、氢氧化钡、氢氧化镁、氢氧化锶、碳酸氢钙、碳酸钡、碳酸镁、碳酸锶、醋酸钙、醋酸钡、醋酸镁、醋酸锶、硬脂酸钙、硬脂酸镁、硬脂酸锶等的碱土类金属;三乙胺、三丁胺、三己胺、三戊胺、三乙醇胺、二甲基氨基乙醇、三亚乙基二胺、二甲基苄基胺、二甲基苄基胺、2-(二甲基氨基甲基)苯酚、二甲基苄基胺、吡啶、甲基吡啶、1,8-二氮杂双环(5.4.0)十一-7-烯等的叔胺、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-异丙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、4-苄基-2-甲基咪唑等的咪唑化合物、四甲基氯化铵、四乙基氯化铵、四丁基溴化铵、三甲基苄基氯化铵、三乙基苄基氯化铵、三丙基苄基氯化铵、N-甲基氯化吡啶鎓等的季铵盐;三甲基膦、三乙基膦、三丁基膦、三辛基膦等的膦化合物;四甲基溴化磷、四丁基溴化磷、四苄基溴化磷、乙基三苄基溴化磷、三苄基苄基溴化磷等的磷盐;磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三丁酯、磷酸三辛酯、磷酸三丁氧基乙酯、磷酸三苄酯、磷酸三甲酚酯、磷酸三二甲苯酯、磷酸甲酚二苄酯、磷酸辛基二苄酯、磷酸三(对羟基)苯酯、磷酸三(对甲氧基)苯酯等的磷酸酯;草酸、对甲苯磺酸、二壬基萘二磺酸、十二烷基苯磺酸等的有机酸;三氟化硼、四氯化铵、四氯化钛、四氯化锡等的路易斯酸等。其中,优选使用碱金属化合物、碱土类金属化合物、膦化合物、磷酸酯、尤其优选使用碱金属、或碱土类金属的有机盐。特别优选的化合物是、硬脂酸钠、硬脂酸钾、硬脂酸钙、硬脂酸镁、苯甲酸钠、醋酸钠、醋酸钾、醋酸钙、醋酸镁。进一步优选碱金属或碱土类金属的碳原子数在6以上的有机盐,如果添加硬脂酸钠,硬脂酸钾,硬脂酸钙,硬脂酸镁,苯甲酸钠作为催化剂,则能够提高反应效率,因此,优选。另外,使用乳酸钠,乳酸钙,乳酸镁等的以乳酸为基础的催化剂,与聚乳酸之间的相溶性较好,所以优选使用。另外,为了防止因添加催化剂导致树脂的耐热性降低,可以单独或并用硬脂酸金属盐等分子量比较大的催化剂。另外,该催化剂的添加量,在能够控制分散性,反应性的前提下,相对于纤维优选添加5~2000ppm。更优选10~1000ppm,进一步优选20~500ppm。

[0065] 通过将通式(I)表示的化合物用为末端封端剂,本发明的成型体不受成型条件的限制均可以获得白度较高的成型体。另外因为不必对成型温度或熔融滞留时间进行严格的

控制,所以,不单制造上的容易性、制造稳定性得到大幅度地提高,而且可以获得色调、机械特性优异的成型体。本发明的成型体的白度,在多数情况下可以使 $L^*a^*b^*$ 表色系中的红色的指标 $a^*$ 值达到 $-5 \sim 5$ 。因此,再加上以后记述 $b^*$ 值并用,本发明的组合物可以用于对白度有较高要求的用途。在优选的形态中,能够使 $a^*$ 值达到 $-3 \sim 3$ ,在更优选的形态中,能够使 $a^*$ 值达到 $-2 \sim 2$ 。另外,作为黄色指标的 $b^*$ 值,在多数情况下可以使 $b^*$ 值达到 $-6 \sim 6$ 。在优选的形态中能够使 $b^*$ 值达到 $-5 \sim 5$ ,在更优选的形态中能够使 $b^*$ 值达到 $-4 \sim 4$ ,在最优选的形态中能够使 $b^*$ 值达到 $-3 \sim 3$ 。另外,根据用途不同,明亮度指标 $L^*$ 值有所差异,在用于透明度、鲜明度有要求的用途时, $L^*$ 值优选为 $50 \sim 80$ ,在用于无光色调的用途时, $L^*$ 值优选为 $80 \sim 98$ 。使用以往的末端封端剂时,色调存在混浊的倾向,因此只能获得 $L^*$ 值较高的无光制品,但是本发明中使用的末端封端剂,由于不改变聚合物原有的色调,因此可以容易地控制 $L^*$ 值。通过选择折射率比聚合物高的粒子,并控制添加量可以控制 $L^*$ 值,例如,相对于脂肪族聚酯,添加 $0.001 \sim 10$ 重量%的氧化钛、碳酸钙,二氧化硅,滑石,高岭土等,可以制取从透明感极高的到超无光色调的制品。另外,对于要最大限度地提高透明性或鲜明性的场合,不添加上述的粒子,或只添加小于等于 $0.1$ 重量%的微量上述的粒子即可。

[0066] 对于本发明的组合物的制造方法没有特殊的限制,例如可以使用如下所述的各种方法。即,可以在上述脂肪族聚酯中加入通式(I)表示的化合物,在熔融状态,或者在溶液状态下混合,使两者发生反应从而制取组合物;例如,可以使用在脂肪族聚酯的缩聚反应刚刚结束后的熔融状态下,加入上述通式(I)表示的化合物,进行搅拌使其发生反应的方法;在脂肪族聚酯的切片中加入上述通式(I)表示的化合物进行混合,之后,在反应釜或挤出机等中熔融混炼使其发生反应的方法;在挤出机中,连续地将液化了的上述通式(I)表示的化合物添加到脂肪族聚酯中,熔融混炼使其发生反应的方法;将含有高浓度的上述通式(I)表示的化合物的脂肪族聚酯的母料碎片和脂肪族聚酯的均质碎片混合的混合碎片,在挤出机等中混炼使其发生反应的方法。制造母料碎片时,相对于上述通式(I)表示的化合物和脂肪族聚酯树脂的总重量,上述通式(I)表示的化合物的添加量优选为 $1 \sim 40$ 重量%,更优选为 $3 \sim 20$ 重量%。在挤出机中熔融混炼时,可以将化合物的添加量调整为 $0.1 \sim 40$ 重量%那样将该2种成分(脂肪族聚酯和化合物)预先混合,或者也可以一边各自分别计量脂肪族聚酯和化合物,一边连续地将该2种成分装进挤出机中。对于预先混合的场合,由于2种成分的粒度的差导致容易发生相分离,化合物的浓度容易产生偏差,因此,有必要使粒度一致。此时,有必要使粒度的差异小于等于2倍(粒度较大的成分的颗粒的平均重量/粒度较小的成分的颗粒的平均重量小于等于2)。粒度的差异优选为小于等于1.5倍,更优选为小于等于1.2倍。对于各自分别称量上述2种成分后装入到挤出机的场合,不必统一上述2种成分的粒度,因此不会成为繁杂的作业,所以优选。

[0067] 因为混炼必须让化合物在脂肪族聚酯中扩散,所以优选使用具有更高的混炼性的双轴挤出机。为了使脂肪族聚酯与化合物充分发生反应,混炼温度优选为大于等于 $200^\circ\text{C}$ 。另一方面,为了抑制脂肪族聚酯的热分解,混炼温度优选为小于等于 $250^\circ\text{C}$ 。混炼时的熔融滞留时间,必须要让化合物在脂肪族聚酯中充分扩散,所以优选控制吐出量以使混炼时的熔融滞留时间至少大于等于30秒。另一方面,如果熔融滞留时间变长,则会促进脂肪族聚酯的热分解,所以熔融滞留时间优选为小于等于300秒。熔融滞留时间更优选为 $60 \sim 270$ 秒,进一步优选为 $90 \sim 240$ 秒。另外,熔融滞留时间的测定,以着色颗粒装进挤出机时的时

间作为 T0,从挤出机吐出纤维 (gut) 开始着色,通过目视观察,以着色浓度变为最浓时的时间作为 T1,以 T1-T0 的值作为滞留时间。进行 10 次滞留时间的测定,取其平均值作为滞留时间。

[0068] 为了促进混炼时的化合物的扩散和反应,或者通过提高螺杆转速从而提高剪切速度,或者优选使用强化了捏和的螺杆。关于将上述组合物制成成型体的方法,可以采用将上述方法获得的组合物从熔融或溶液状态,通过熔融成型加工制备纤维、薄膜、薄片,或者各种成型体的方法;上述脂肪族聚酯中,以上述那样的母料碎片的形态或其本来的形态添加通式 (I) 表示的化合物,通过熔融成型加工从熔融或溶液状态直接制备纤维、薄膜、薄片,或者各种成型体的方法。另外,将该组合物通过熔融纺丝制备纤维时,纺丝温度优选为 200 ~ 250℃,熔融滞留时间优选为 180 ~ 1800 秒。与混炼时的要领相同,以着色颗粒装入到挤出机时的时间作为 T0,从纺丝口模吐出的丝条着色浓度变为最浓时的时间作为 T1,求出其间的时间差 (T1-T0) 作为熔融滞留时间。

[0069] 纺丝速度如果在 500 ~ 10000m/分钟之间,纤维产生分子取向,则可以提高后续的拉伸工序中的工序通过性,所以优选。本发明中所述纺丝速度是指牵引丝条的第 1 牵引辊的圆周速度。另外,因为拉伸的同时还要进行假捻等加工,所以有必要进一步提高分子取向,因此纺丝速度更优选为大于等于 2000m/分钟,进一步更优选为大于等于 3000m/分钟。最优选为大于等于 4000m/分钟。另一方面,从纺丝的工序稳定性方面考虑,纺丝速度优选为小于等于 7000m/分钟。

[0070] 根据本发明获得的成型体,在实用耐久性方面兼备优良地耐热性以及耐水解性。因此本发明获得的成型体可以应用于众多领域中。另外,使用时,可以单独使用本发明的成型体,还可以同其他的成型体组合使用,例如,在本发明的无纺布片材上粘贴多孔质聚烯烃薄膜作为吸水片材使用等。

[0071] 本发明的成型体,因为体积比表面积大,在上述的使用形式中,对于耐水解性有较高要求的用途,例如,在纤维,薄膜,片材领域中特别有效。例如,本发明的成型体是纤维时,可以在染料的水分散溶液中进行高温染色,在不损害布帛强度的情况下,可以染出深色或者鲜艳色泽。另外,作为渔网等水产资源材料使用时,通过对羧基末端进行了适度地封端,所以可以获得在使用期间内可保持实用上必要充分强度的纤维。进一步,因为具有优异地经时稳定性,经过多年的长时间的保存,或即使是在高温、高湿的环境下保存也不发生劣化,能发挥初期的性能。

[0072] 另外,本发明的成型体是纤维时,可以以复丝、单丝、化纤短纤维、丝束、纺粘型织物等的形式使用。其中,因为高速纺丝时的纺丝性或色调,强度等的力学特性优异,所以特别优选为复丝。

[0073] 如果进行假捻加工、蓬松卷曲加工,可以赋予本发明的纤维蓬松性或柔软性,所以优选。进一步,作为结构体的形态,可以适用于织物、编织物、无纺布、绒毛、棉等,作为可组合使用的纤维,可以列举,天然纤维、再生纤维、半合成纤维、合成纤维等,可以进行并丝、捻丝、混织。作为其他的可组合使用的纤维,可适用棉、麻、羊毛、绢等的天然纤维;人造丝,铜氨纤维等的再生纤维;醋酯纤维等的半合成纤维;尼龙、聚酯(聚对苯二甲酸乙二醇酯,聚对苯二甲酸丁二醇酯等)、聚丙烯腈以及聚氯乙烯等的合成纤维。

[0074] 另外,在本发明中,作为使用了纤维的结构体的用途有:要求具有耐水解性的衣

料,例如,用于野外用服装或高尔夫用服装、运动服、滑雪服、滑雪板用服装以及这些服装的裤子等的运动用服装;夹克衫等的休闲服装;大衣、防寒服以及雨衣等的女性和/或男性用外套。作为用于要求具有长时间使用也能保持优异地耐久性、耐潮湿老化特性的用途有:制服、盖被、褥子、贴身用被子、被炉盖被、坐垫、婴儿用被子、毛毯等的被子类;枕头、靠垫等的外皮或罩;床垫、褥子、医院用、医疗用、酒店用以及婴儿用的床单等,进一步还可以合适用于睡袋、摇篮以及婴儿车等的罩单等的睡眠用品材料的用途。另外,还适合用于汽车内部装饰用材料,其中,最适合用于要求具有良好地耐水解性和耐潮湿老化特性的汽车用脚垫或车顶棚材料的无纺布。但是,用途不仅限于此,例如还可以列举,农业用防草膜或建筑材料用防水膜、钓鱼线、渔网、海带养殖用网、植物保护用无纺布、土木用网、沙袋、育苗用盆、农业用材料,排水袋等。

[0075] 另外,成型体是薄膜或薄层时,可以列举:包装膜、农业园林用膜、购物袋、垃圾袋、积肥袋等,其他的成型体还可以列举,饮料、化妆品的瓶子,一次性的杯子、托盘、刀子、叉子、勺子等的容器和/或餐具类,植物栽培用钵,育苗床等。

[0076] 作为本发明的成型体,在用作复丝时,从实用的观点考虑,强度优选为大于等于 2.0cN/dtex,更优选为大于等于 2.5cN/dtex,最优选为大于等于 3.0cN/dtex。另一方面,从工业上可稳定制造的观点出发,强度的上限优选为小于等于 9.0cN/dtex。另外,根据用途不同可以适当地选择纤维的伸长率,但在通常的用途中伸长率在 10~300%的范围内。在要求高强度和尺寸稳定性的用途中,伸长率优选为 10~100%,更优选为 20~80%,在要求柔软性的用途中,伸长率优选为 100~300%。另外,因为本发明的化合物不妨碍脂肪族聚酯的结晶性,所以可以容易地控制作为尺寸稳定性指标的沸水收缩率。因此,如果复丝的沸水收缩率为 0~20%,则纤维以及纤维制品的尺寸稳定性良好,所以优选,沸水收缩率更优选为 1~15%,最优选为 2~10%。

[0077] 另外,作为丝长度方向品质指标的丝条粗细不匀度 U%,优选为 0.1~2%。如果是容易发生交联反应的化合物,那么在纺丝板上容易产生粘度不均匀,在喷丝孔间或丝的长度方向产生纤维粗细不匀,但是,因为本发明的化合物不容易发生交联反应,所以本发明获得的复丝几乎没有粘度不均匀,没有丝的粗细不匀。丝条粗细不匀度 U%更优选为 0.1~1.5%,最优选为 0.1~1%。

[0078] 另外,作为本发明目标的耐水解性的指标的强度保持率,优选为 50~99%。只将常用的聚乳酸简单地进行纤维化时,如实施例中的比较例 1 所示,强度保持率为 32%,显示出极低的耐水解性。与此相比,本发明的复丝的强度保持率为 50~99%,在实际使用没有问题的范围内,可以控制耐水解性。强度保持率更优选为 70~99%,进一步更优选为 80~99%,特别优选为 85~99%。强度保持率的测定方法,在实施例中有详细地记载,即,在 130℃ 高温的水中处理 40 分钟后,从处理前后的强度的比求出的值。

[0079] 上述复丝的强度、伸长率、沸水收缩率均可以通过纺丝温度、纺丝速度、拉伸温度、拉伸倍率等进行控制,对于聚乳酸纤维,通过高速纺丝使聚乳酸纤维预先取向结晶化,通过高温以及高倍率的拉伸可以进一步提高聚乳酸纤维的强度。另外,可以通过适当地调整拉伸倍率改变聚乳酸纤维的伸长率。

[0080] 根据不同的用途可以适宜地决定纤维的单纤维纤度,通常单纤维纤度为 0.1~10000dtex。复丝的总纤维纤度优选为 5~10000dtex。进一步,截面形状可以自由地选择

为圆形截面,中空截面,扁平截面,三叶截面等的多叶截面,W形截面,X形截面以及其他的异形截面。

[0081] 本发明的成型体是薄膜时,对薄膜的厚度没有特殊限制,根据用途所要求的特性,例如,机械强度、生物降解速度、价格等决定即可,通常厚度为 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ ,特别优选为 $10 \sim 200 \mu\text{m}$ 。另外,从实用的角度考虑,纵向和横向的拉伸模量(杨氏模量)的平均值分别为大于等于 $1\text{GPa}$ ,更优选为大于等于 $2\text{GPa}$ 。纵向和横向的拉伸强度的平均值分别为大于等于 $50\text{MPa}$ ,更优选为大于等于 $100\text{MPa}$ 。另一方面,拉伸模量以及拉伸强度的上限,从工业上可稳定制造的观点出发,拉伸模量的平均值优选为小于等于 $10\text{GPa}$ ,拉伸强度的平均值优选为小于等于 $1\text{GPa}$ 。可以通过制膜温度、拉伸温度、拉伸倍率等控制上述薄膜的拉伸模量或拉伸强度,多次拉伸可以提高拉伸倍率,因此可以提高拉伸强度以及拉伸模量。

[0082] 以提高薄膜的印刷性、层合加工适应性,涂层适应性等为目的,可以对薄膜进行各种表面处理。作为表面处理的方法,可列举,电晕放电处理、等离子体处理、火焰处理、酸处理等,可以适当地使用其中的任意一种方法,但是从可以连续处理,可以容易地在现有的制膜设备上安装设备,以及从可以简便地进行处理的角度考虑,最优选电晕放电处理。

[0083] 实施例

[0084] 以下通过实施例来详细地说明本发明。另外,实施例中的测定方法使用以下的方法。

[0085] A. 脂肪族聚酯的重均分子量

[0086] 将四氢呋喃混合到试样的氯仿溶液中,作为测定溶液。使用凝胶渗透色谱(GPC)进行测定,通过聚苯乙烯换算求出重均分子量 $M_w$ 以及数均分子量 $M_n$ ,进一步求出分散度 $M_w/M_n$ 。

[0087] B. 聚乳酸中残存的丙交酯量

[0088] 将 $1\text{g}$ 试样溶解于 $20\text{ml}$ 二氯甲烷中,向该溶液中添加 $5\text{ml}$ 丙酮。再用环己烷定容析出,用岛津公司制作的GC17A进行液相色谱分析,由绝对校正曲线求出丙交酯量。

[0089] C. 羧基末端浓度

[0090] 将精确称量的试样溶解于邻甲酚(水分 $5\%$ )中,向该溶液中适量添加二氯甲烷,然后通过 $0.02$ 当量 $\text{KOH}$ 甲醇溶液进行滴定,求出羧基末端浓度。此时,乳酸的环状二聚体即丙交酯等低聚物水解,生成羧基末端,从而可以求出聚合物的羧基末端和来自单体的羧基末端,来自低聚物的羧基末端全部合计的总羧基末端浓度。

[0091] D. 聚合物的熔点

[0092] 使用PerkinElmer Japan Co.,Ltd.制作的示差扫描量热仪DSC-7,在 $16^\circ\text{C}/\text{分}$ 升温速度下,对 $20\text{mg}$ 试样进行测定,以获得的熔解吸热曲线的峰值相对应的温度作为聚合物的熔点( $^\circ\text{C}$ )。

[0093] E. 纤维的强度和伸长率

[0094] 用Orientec Co.,Ltd.制作的Tensilon UCT-100,按照JIS L1013(化学纤维长丝试验方法,1998年)所示的定速拉伸条件(夹子间的间隔: $20\text{cm}$ ,拉伸速度: $20\text{cm}/\text{分}$ )进行测定。另外,从S-S曲线中显示最大的强度的点的伸长求出断裂时的伸长。

[0095] F. 薄膜强度

[0096] 用Orientec Co.,Ltd.制作的Tensilon UCT-100,按照JIS K7127(1998年)所



示的定速拉伸条件（拉伸速度：100mm/分）进行测定。另外，从 S-S 曲线中显示最大的强度的点的伸长求出断裂时的伸长。

[0097] G. 沸水收缩率

[0098] 将试样在沸水中浸泡 15 分钟，从浸泡前后的尺寸变化按照下式求出沸水收缩率。

[0099] 沸水收缩率 (%) =  $[(L_0 - L_1) / L_0] \times 100$

[0100]  $L_0$  : 绞丝试样，在初载荷为 0.088cN/dtex 的条件下测定绞丝试样的长度。

[0101]  $L_1$  : 将测定了  $L_0$  的绞丝在没有载荷的状态下在沸水中处理，1 昼夜风干后在初载荷为 0.088cN/dtex 的条件下测定的绞丝长度。

[0102] H. 强度保持率

[0103] 作为耐水解性的加速试验，将 1g 试样固定使其不能收缩（如果是纤维则卷绕在线轴上，如果是薄膜则用框架固定），和 300ml 水一同放入可以密封的容器内，之后，以 4℃/分的升温速度加热使容器内的水温达到 130℃，在该温度下保持 40 分钟，接着以 4℃/分的降温速度使之冷却，水温达到低于等于 50℃后取出试样，用水清洗试样，从上述处理前后的强度比（参见下式）计算出强度保持率。

[0104] 强度保持率 % =  $T_1 / T_0 \times 100$

[0105]  $T_0$  : 热处理前的拉伸强度

[0106]  $T_2$  : 热处理后的拉伸强度。

[0107] I. 色调

[0108] 如果是纤维，则将纤维试样紧密地层叠缠绕在透明板上，达到几乎可以忽略底层颜色的程度，使用美能达 (MINOLTA) 公司制作的分光光度计 CM-3700d 测定  $L^*a^*b^*$  值。此时，用 D65 (色温 6504K) 作为光源，在 10° 视野进行测定。另外，如果是薄膜，则将薄膜重叠使其厚度达到 500 μm 后进行测定。

[0109] [制造例 1] (聚乳酸 (PLLA) 的制备)

[0110] 在存在双 (己酸 2-乙基酯) 锡催化剂 (丙交酯与催化剂的摩尔比 = 10000 : 1) 的氮气氛围下，使由光学纯度 99.5% 的 L 乳酸制成的丙交酯在 180℃ 聚合 230 分钟，得到聚乳酸 P1。得到的聚乳酸的重均分子量为 22.1 万，残留的丙交酯量为 0.13 重量%，总羧基末端浓度为 30 当量 /ton，熔点为 173℃。

[0111] [实施例 1] (含有 10 重量% DAMGIC 的聚乳酸的制备)

[0112] 将 P1 和四国化成公司制备的二烯丙基一缩水甘油基异氰脲酸酯 (以下称为 DAMGIC) 干燥后，使 P1 : DAMGIC = 90 : 10 (重量比)，供应给东芝机械公司制造的双螺杆捏和挤出机 (螺杆直径 : 37mm, L/D : 38.9)，在机筒温度为 200℃，螺杆转速为 300rpm，吐量为 250g/min (滞留时间为 120sec) 的条件下进行混炼，获得含有 10 重量% DAMGIC 的聚乳酸 P2。获得的聚乳酸中残留的丙交酯量为 0.15%。另外，关于滞留时间，将着色碎片装入到挤出机时的时间记做  $T_0$ ，吐出的丝条开始着色，通过目视观察，以着色浓度变为最浓时的时间作为  $T_1$ ，将  $T_1 - T_0$  之间的差作为滞留时间。进行 10 次滞留时间的测定，取其平均值作为滞留时间。

[0113] [实施例 2] (含有 10 重量% MDAGIC 的聚乳酸的制备)

[0114] 将 P1 和四国化成公司制备的一烯丙基二缩水甘油基异氰脲酸酯 (以下称为 MDAGIC) 干燥后，使 P1 : MDAGIC = 90 : 10 (重量比)，供应给东芝机械公司制造的双螺杆

捏和挤出机（螺杆直径：37mm，L/D：38.9），在机筒温度为 200℃，螺杆转速为 300rpm，吐出量为 250g/min（滞留时间为 120sec）的条件下进行混炼，获得含有 10 重量% MDAGIC 的聚乳酸 P3。获得的聚乳酸中残留的丙交酯量为 0.15 重量%。

[0115] [实施例 4]（含有 10 重量% TGIC 的聚乳酸的制备）

[0116] 将 P1 和日产化学工业公司制备的三缩水甘油基异氰脲酸酯（以下称为 TGIC）干燥后，使 P1：TGIC = 90：10（重量比），供应给东芝机械公司制造的双螺杆捏和挤出机（螺杆直径：37mm，L/D：38.9），在机筒温度为 200℃，螺杆转速为 300rpm，吐出量为 250g/min（滞留时间为 120sec）的条件下进行混炼，获得含有 10 重量% TGIC 的聚乳酸 P4。获得的聚乳酸中残留的丙交酯量为 0.15%。

[0117] [制造例 2]（含有 10 重量% BPG 的聚乳酸的制备）

[0118] 将 P1 和长濑化成工业公司制备的对叔丁基苯基缩水甘油醚（以下称为 BPG）干燥后，使 P1：BPG = 90：10（重量比），供应给东芝机械公司制造的双螺杆捏和挤出机（螺杆直径：37mm，L/D：38.9），在机筒温度为 200℃，螺杆转速为 300rpm，吐出量为 250g/min（滞留时间为 120 秒）的条件下进行混炼，获得含有 10 重量% BPG 的聚乳酸 P5。获得的聚乳酸中残留的丙交酯量为 0.15%。

[0119] [制造例 3]（含有 10 重量% 聚碳化二亚胺的聚乳酸的制备）

[0120] 将 P1 和日清纺公司制备的聚碳化二亚胺“カルボジライト”HMV-8CA（以下称为聚碳化二亚胺）干燥后，使 P1：聚碳化二亚胺 = 90：10（重量比），供应给东芝机械公司制造的双螺杆捏和挤出机（螺杆直径：37mm，L/D：38.9），在机筒温度为 200℃，螺杆转速为 300rpm，吐出量为 250g/min（滞留时间为 120sec）的条件下进行混炼，获得含有 10 重量% 聚碳化二亚胺的聚乳酸 P6。获得的聚乳酸中残留的丙交酯量为 0.15 重量%。

[0121] [制造例 4]（聚乙醇酸（PGA）的制备）

[0122] 在配置了搅拌装置的反应容器中，将 73% 乙醇酸的水溶液，在 180℃ 下减压浓缩脱水 4 小时，获得结晶性的低聚物。接着，将该低聚物在 180℃ 下减压干燥 5 小时后，在 300℃ 的氮气氛围下，使其热分解从而获得粗乙交酯，以该粗乙交酯为原料，通过从乙酸乙酯溶液中再结晶法进行精制，获得精制乙交酯。在该精制乙交酯中混合 100ppm 辛酸锡和 100ppm 月桂醇进行混合，在配置了搅拌装置的反应容器中，在 180℃ 的氮气氛围下进行 3 小时的开环聚合，获得熔点为 224℃ 的聚乙醇酸 P7。获得的聚乙醇酸的总羧基末端浓度为 25 当量 /ton。

[0123] [实施例 4]

[0124] 除机筒温度为 260℃ 以外，与实施例 1 同样操作得到聚乳酸 P8。在聚乳酸 P8 吐出时发烟严重，喷丝孔很快就被升华物污染了，很难进行长时间地运转。另外，获得的聚乳酸中残留的丙交酯量为 0.35 重量%。

[0125] [实施例 5]

[0126] 除机筒温度为 190℃ 以外，与实施例 1 同样操作获得聚乳酸 P9。获得的聚乳酸 P9 的总羧基末端浓度为 25 当量 /ton。

[0127] [实施例 6]

[0128] 除机筒温度为 240℃，吐出量为 80g/min，熔融滞留时间为 370 秒以外，与实施例 1 同样操作，获得聚乳酸 P10。聚乳酸 P10 同实施例 4 相同，吐出时发烟严重，喷丝孔很快就被

升华物污染了。另外,获得的聚乳酸中残留的丙交酯量为 0.32 重量%。

[0129] [实施例 7]

[0130] 分别将聚乳酸 P1(PLLA,熔点 172℃)和聚乳酸 P2(DAMGIC 10 重量%)进行真空干燥处理,将含水量调整为小于等于 100ppm,将 P1 和 P2 的切片以 P1 : P2 = 9 : 1 共混(DAMGIC 的含有量为 1 重量%)后,使用图 1 所示的纺丝设备获得未拉伸丝。即,将上述切片共混后装入纺丝料斗(1)中,在双轴挤出捏和机中熔融后,将熔融聚合物导入在加热至下述温度的纺丝组件(3)中内藏的纺丝板(4)中,从纺丝口(5)纺出丝(熔融滞留时间为 700sec)。此时,在喷丝孔下方 10cm 的位置上设置单体吸引装置,以下述吸引速度排除升华的单体,低聚物。纺出的丝条(8)通过单流式冷却装置(7)冷却固化后,通过安装在喷丝孔下方 1.5m 位置上的给油装置(9)给油,接着,通过第 1 牵引辊(10)牵引后,经过第 2 牵引辊(11)卷绕在卷绕机(12)上,获得 118dtex,36 单纤维的未拉伸丝(卷绕丝(卷绕丝筒)(13))。此时的纺丝条件如下所示。

[0131] • 捏和机温度 :220℃

[0132] • 纺丝组件温度 :230℃

[0133] • 滤板 :填充 46# 莫兰德沙(モランダムサンド)

[0134] • 滤膜 :15 $\mu$ m 无纺布滤膜

[0135] • 喷丝孔 :喷丝孔径 0.3mm,孔深度 0.9mm 的圆孔

[0136] • 吐出量 :47.0g/分

[0137] • 冷却 :使用长 1m 的单流式冷却,冷风温度 20℃,风速 0.5m/秒

[0138] • 油剂 :相对于丝附着 10%浓度为 10%的脂肪酸酯的乳液油剂

[0139] 纺丝速度 :4000m/分

[0140] 接下来使用图 2 所示的拉伸装置拉伸该未拉伸丝,从而获得拉伸丝。即,将上述未拉伸丝的卷绕丝筒(14)经过喂丝辊(15),在 900m/分的拉伸速度下,在 98℃的第 1 热辊(16)上预热后,拉伸 1.4 倍,通过 130℃的第 2 热辊(17)进行热定型,经过冷辊(18),导丝环(19)卷绕,获得 84dtex,36 单纤维的拉伸丝(卷绕丝(卷绕丝筒))。另外,取约纺丝 100kg 作为试样,未见到断丝、起毛(单系流れ),极为稳定。同样地拉伸全部的未拉伸丝,未见断丝。

[0141] 将获得的纤维作为试样进行测定,其结果为重均分子量  $M_w$  为 21.3 万,数均分子量  $M_n$  为 12.5 万, $M_w/M_n$  为 1.70,羧基末端浓度为 3.0 当量/ton。另外,获得纤维的强度为 4.0cN/dtex,伸长率为 40%,丝条粗细不匀度  $U\%$  为 0.5%,沸水收缩率为 10%,作为常用的服装材料具有充分的力学特性,而且,色调和白度也非常好。在耐水解性试验中的强度保持率为 83%,远远超出现有聚乳酸纤维具有优异地耐久性。

[0142] [实施例 8]

[0143] 除使用聚乳酸 P3(MADGIC10 重量%)代替聚乳酸 P2,将 P1 和 P3 的切片以 P1 : P3 = 9 : 1(MADGIC 的含有量为 1 重量%)共混以外,与实施例 7 同样地操作获得 84dtex,36 单纤维的拉伸丝。实施例 8 与实施例 7 相同,获得的拉伸丝具有优异地力学特性,耐水解性,而且,色调和白度也非常好。

[0144] [实施例 9]

[0145] 除使用聚乳酸 P4(TGIC10 重量%)代替聚乳酸 P2,将 P1 和 P4 的切片以 P1 : P4

= 9 : 1 (TGIC 的含有量为 1 重量%) 共混以外, 与实施例 7 同样操作获得 84dtex, 36 单纤维的拉伸丝。实施例 9 获得的拉伸丝的耐水解性比实施例 7 的更加优异, 而且, 力学特性, 色调也非常好。

[0146] [比较例 1]

[0147] 除只使用聚乳酸 P1 以外, 与实施例 7 同样操作获得 84dtex, 36 单纤维的拉伸丝。比较例 1 获得的拉伸丝具有优异地力学特性、色调, 但是, 耐水解性试验中的强度保持率为 32%, 耐水解性很低, 实用性很低。

[0148] [比较例 2]

[0149] 除使用聚乳酸 P5 (BPG10 重量%) 代替聚乳酸 P2, 将 P1 和 P5 的切片以 P1 : P5 = 9 : 1 (BPG 的含有量为 1 重量%) 共混以外, 与实施例 7 同样操作获得 84dtex, 36 单纤维的拉伸丝。比较例 2 获得的拉伸丝的羧基末端浓度比较例 1 的低, 因为末端封端不充分, 所以耐水解性试验中的强度保持率为 42%, 实用性很低。

[0150] [比较例 3]

[0151] 除使用聚乳酸 P6 (聚碳化二亚胺 10 重量%) 代替聚乳酸 P2, 将 P1 和 P6 的切片以 P1 : P6 = 9 : 1 (聚碳化二亚胺的含有量为 1 重量%) 共混以外, 与实施例 7 同样地操作获得 84dtex, 36 单纤维的拉伸丝。比较例 3 与实施例 7 相同, 获得的拉伸丝具有优异地耐水解性, 但约 100kg 的试样中发生 5 次断丝等, 纺丝性很低。另外,  $b^*$  值为 8, 丝的色调泛黄, 并且,  $L^*$  值也很高, 使其用途受到限制。

[0152] [实施例 10]

[0153] 除将聚乳酸 P1 和聚乳酸 P3 (MADGIC10 重量%) 以 P1 : P2 = 98 : 2 (MADGIC 的含有量为 0.2 重量%) 的比率共混以外, 与实施例 9 同样操作获得 84dtex, 36 单纤维的拉伸丝。实施例 10 获得的拉伸丝在耐水解性试验中的强度保持率为 51%, 与实施例 9 相比, 耐水解性略低。

[0154] [实施例 11]

[0155] 除将聚乳酸 P1 和聚乳酸 P3 (MADGIC10 重量%) 以 P1 : P2 = 95 : 5 (MADGIC 的含有量为 0.5 重量%) 的比率共混以外, 与实施例 9 同样操作获得 84dtex, 36 单纤维的拉伸丝。实施例 11 获得的拉伸丝在耐水解性试验中的强度保持率为 65%, 与实施例 9 相比耐水解性差, 但在实际使用方面没有问题。

[0156] [实施例 12]

[0157] 除将聚乳酸 P1 和聚乳酸 P3 (MADGIC10 重量%) 以 P1 : P2 = 50 : 50 (MADGIC 的含有量为 5 重量%) 的比率共混以外, 与实施例 9 同样操作获得 84dtex, 36 单纤维的拉伸丝。实施例 12 获得的拉伸丝的耐水解性比实施例 9 的优异。但是, 在纺丝时冒出了认为是因 MADGIC 造成的烟雾, 并且, 所获得的丝还略微呈现黄色的色调。

[0158] [实施例 13]

[0159] 除只使用聚乳酸 P3 (MADGIC10 重量%) 以外, 与实施例 9 同样操作获得 84dtex, 36 单纤维的拉伸丝。实施例 13 在纺丝时冒出了认为是因 MADGIC 造成烟雾, 并且在纺出丝的冷却工序中的细化不稳定, 多次发生断丝, 但是, 获得的拉伸丝的强度保持率比实施例 7 优异。另外, 呈现黄色的色调, 使其用途受到限制。

[0160] [实施例 14]

[0161] 分别将聚乙醇酸 P7 和聚乳酸 P3 (MADGIC10 重量%) 进行真空干燥处理, 将含水量调整为小于等于 100ppm, 将 P7 和 P3 的切片共混 (聚乙醇酸: 聚乳酸: MADGIC = 90 : 9 : 1, 重量比) 后, 装入熔融料斗中, 在装备了双轴捏和机的成型机上一边成形薄膜, 一边连续拉伸, 获得平均厚度为 250  $\mu$ m 的薄膜。此时的成形条件如下所示。

[0162] • 捏和机温度 :220 $^{\circ}$ C

[0163] • T 模温度 :210 $^{\circ}$ C

[0164] • 冷却温度 :铸辊温度 60 $^{\circ}$ C

[0165] • 第 1 步拉伸条件 :在 70 $^{\circ}$ C 的拉伸温度下, 纵向拉伸 1.3 倍

[0166] • 第 2 步拉伸条件 :在 80 $^{\circ}$ C 的拉伸温度下, 横向拉伸 2.0 倍

[0167] • 定形温度 :140 $^{\circ}$ C  $\times$  12 秒

[0168] • 卷取速度 :50m/分

[0169] 获得的薄膜的纵向和横向的平均拉伸强度为 125MPa, 羧基末端浓度为 2.3 当量 / ton, 羧基末端被充分封端。另外, 获得的薄膜在耐水解性试验中的强度保持率为 53%, 在实际使用方面没有问题。

[0170] [比较例 4]

[0171] 除只使用聚乙醇酸 P7 以外, 与实施例 14 同样操作获得了拉伸薄膜。与比较例 4 相比, 所获得的薄膜具有优异的力学特性、色调, 但是, 耐水解性试验中的强度保持率仅为 10%, 耐水解性非常低, 几乎不能使用。

[0172] [实施例 15]

[0173] 使用配制了 3 轴捻丝机的摩擦假捻加工机, 将在实施例 9 中获得的 84dtex, 36 单纤维的拉伸丝假捻, 在加工速度 500m/分, 圆盘转速 4500rpm (使用直径为 58mm 的聚氨酯橡胶圆盘), 热板温度 130 $^{\circ}$ C (热板长 1.8m), 拉伸倍率 1.05 倍的假捻加工条件下进行假捻, 获得假捻丝。假捻时未发生断丝, 起毛现象, 假捻性良好。对获得的假捻丝进行物性测定, 结果为强度 2.5cN/dtex, 伸长率 21%, 沸水收缩率 10%, 伸缩伸长率 55%, 伸缩模量 73%, 力学特性以及卷缩特性均优异。

[0174] 接着对该假捻丝追加油后, 以 300T/m 的捻数对其加 S 捻, 将该假捻丝用作经线及纬线, 制作平纹织物的生布。生布的经线密度 115 根 /2.54cm, 纬线密度 85 根 /2.54cm。进一步对该生布按照下述条件进行染色加工, 获得织物制品。

[0175] <布帛加工条件>

[0176] a. 精练 苏打灰 1g/L

[0177] 表面活性剂 (三洋化成公司制造, グランアツプ US-20) 0.5g/L

[0178] 处理条件 :98 $^{\circ}$ C  $\times$  20 分

[0179] b. 中间定型

[0180] 处理条件 :140 $^{\circ}$ C  $\times$  3 分

[0181] c. 染色

[0182] Dianix Navy Blue ERFS 200 2% owf

[0183] pH 调节剂 (乙酸 / 乙酸钠缓冲液, pH5) 0.2g/L

[0184] 处理条件 :110 $^{\circ}$ C  $\times$  40 分

[0185] d. 皂洗

[0186] 表面活性剂

[0187] (三洋化成公司制造,商品名グランアツプ US-20)0.2g/L

[0188] 处理条件 :60℃ ×20 分

[0189] e. 最终定型

[0190] 处理条件 :140℃ ×3 分

[0191] 用所获得的最终定型后的织物制作的制品,该制品的总羧基末端浓度为 5.0,显示出良好地耐水解性。

[0192]

[表 1]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
	P2	P3	P4	P8	P9	P10
脂肪族聚酯	聚乳酸	聚乳酸	聚乳酸	聚乳酸	聚乳酸	聚乳酸
封端剂	DAMGIC	MADGIC	TGIC	DAMGIC	DAMGIC	DAMGIC
封端剂添加量 (重量%)	10	10	10	10	10	10
重均分子量 $M_w$	22.0 万	23.1 万	25.1 万	20.1 万	22.0 万	20.2 万
数均分子量 $M_n$	12.9 万	13.1 万	13.3 万	11.5 万	12.9 万	11.2 万
$M_w/M_n$	1.71	1.76	1.89	1.75	1.71	1.80
残留丙交酯量 (重量%)	0.15	0.15	0.15	0.35	0.13	0.32
羧基末端浓度	10.2	7.5	5.3	4.0	2.5	4.3

[0193]

[表 2]

	实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 1	比较例 2	比较例 3
基础原料特性						
脂肪族聚酯	PLLA	PLLA	PLLA	PLLA	PLLA	PLLA
重均分子量	22.1 万	22.1 万	22.1 万	22.1 万	22.1 万	22.1 万
熔点 (°C)	172	172	172	172	172	172
残留丙交酯量 (重量%)	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13	0.13
羧基末端浓度	30	30	30	30	30	30
封端剂						
封端剂	DAMGIC	MADGIC	TGIC	-	BPG	聚碳化二亚胺
封端剂添加量 (重量%)	1 重量%	1 重量%	1 重量%	0 重量%	1 重量%	1 重量%
纺丝性	良好	良好	良好	良好	良好	出现断丝
成型品的物性						
形态	纤维	纤维	纤维	纤维	纤维	纤维
重均分子量 Mw	21.3 万	22.6 万	24.8 万	20.9 万	21.0 万	25.2 万
数均分子量 Mn	12.5 万	12.7 万	13.2 万	12.4 万	12.4 万	12.5 万
Mw/Mn	1.70	1.78	1.88	1.69	1.70	2.02
羧基末端浓度	3.0	3.0	2.8	32	23	6.5
纤度 (dtex)	84.0	84.0	84.0	84.0	84.0	84.0
强度 (cN/dtex)	4.0	4.0	3.9	4.0	4.0	3.3
伸长率 (%)	40	38	38	42	40	38
U% (%)	0.5	0.5	0.6	0.5	0.5	1.2
沸水收缩率 (%)	10	11	11	9	10	12
强度保持率 (%)	83	84	86	32	42	80
色调 L* 值	68	70	70	67	67	83
色调 a* 值	-1	-1	-1	-1	-2	0
色调 b* 值	2	2	3	1	5	8



[0194]

[表 3]

	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	比较例 4
基础原料特性						
脂肪族聚酯	PLLA	PLLA	PLLA	PLLA	PGA	PGA
重均分子量	22.1 万	22.1 万	22.1 万	22.1 万	-	-
熔点 (°C)	172	172	172	172	224	224
残留丙交酯量 (重量%)	0.13	0.13	0.13	0.13	-	-
羧基末端浓度	30	30	30	30	25	25
封端剂						
封端剂	MADGIC	MADGIC	MADGIC	MADGIC	MADGIC	-
封端剂添加量 (重量%)	0.2 重量%	0.5 重量%	5.0 重量%	10 重量%	1 重量%	0 重量%
纺丝性	良好	良好	出现断丝	出现多处断丝	-	-
制膜性	-	-	-	-	良好	良好
成型品的物性						
形态	纤维	纤维	纤维	纤维	薄膜	薄膜
重均分子量 Mw	21.1 万	21.2 万	25.1 万	37.6 万	-	-
数均分子量 Mn	12.4 万	12.4 万	13.0 万	14.9 万	-	-
Mw/Mn	1.70	1.71	1.93	2.52	-	-
羧基末端浓度	21	14	1.8	0	2.3	2.7
纤度 (dtex)	84.0	84.0	84.0	84.0	-	-
强度 (cN/dtex)	4.0	4.0	3.5	2.4	-	-
强度 (MPa)	-	-	-	-	125	123
伸长率 (%)	40	40	42	34	-	-
U% (%)	0.5	0.5	0.8	2.1	-	-
沸水收缩率 (%)	10	10	12	13	-	-
强度保持率 (%)	51	65	88	88	53	10
色调 L*值	67	67	73	82	80	70
色调 a*值	-1	-1	-1	0	0	-1
色调 b*值	1	1	5	7	3	2

30

[0195] 工业上的可利用性

[0196] 本发明的树脂组合物与现有的脂肪族聚酯相比,在耐水解性、强度、色调方面具有

优异地特性,因此,特别是可有用地用作纤维制品。

[0197] 本说明书中的数值范围中的“以上”“以下”均包括本数。

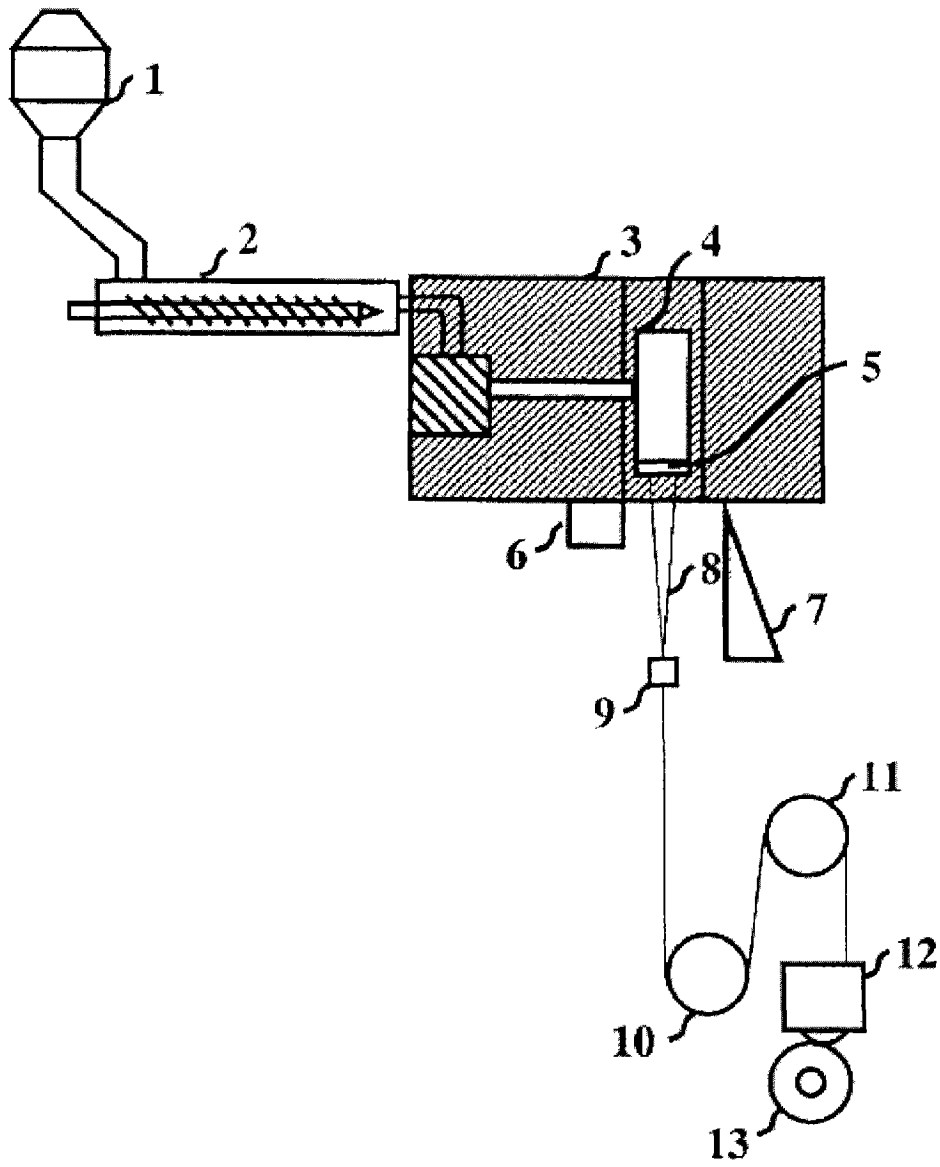


图 1

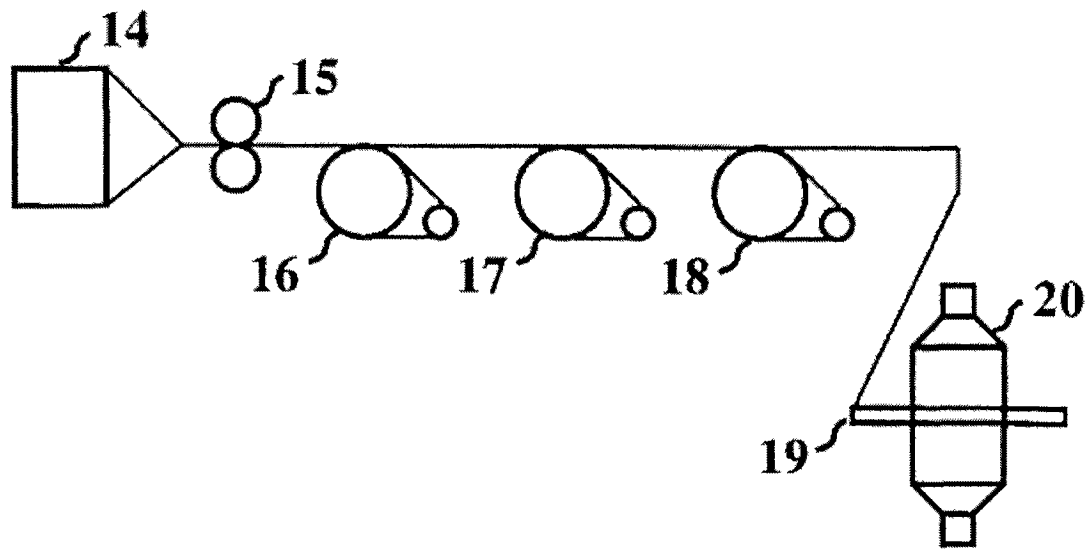


图 2