

公 告 本

90. 3. 28 修正
年 月 日 補充

申請日期	88. 12. 13
案 號	88121770
類 別	D01 F 6/34 8/0 D04H 4/42

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 型 專 利 說 明 書 477836

一、發明 名稱	中 文	熱塑性聚乙烯醇纖維及其製法 (90年3月28日修正)
	英 文	THERMOPLASTIC POLYVINYL ALCOHOL FIBERS AND METHOD FOR PRODUCING THEM
二、發明 創作人	姓 名	1. 片山隆 2. 田中和彥 3. 藤原直樹 4. 木村友昭 5. 保木本明弘
	國 籍	1.-5. 皆屬日本
三、申請人	住、居所	1. 岡山縣倉敷市酒津 1621 株式會社クラレ内 2. 岡山縣倉敷市酒津 1621 株式會社クラレ内 3. 岡山縣倉敷市酒津 1621 株式會社クラレ内 4. 愛媛縣西條市朔日市 892 株式會社クラレ内 5. 岡山縣倉敷市酒津 1621 株式會社クラレ内
	姓 名 (名稱)	可樂麗股份有限公司 (株式會社クラレ)
	國 籍	日本
	住、居所 (事務所)	岡山縣倉敷市酒津 1621 番地
	代 表 人 姓 名	和久井 康明

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

申請日期	
案 號	
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	6. 古賀宣廣 (古賀宣広) 7. 中塚均 8. 梅村芳海 9. 金平坦
	國 籍	10. 河本正夫 11. 中川潤洋 6.-11. 皆屬日本
	住、居所	6. 岡山縣倉敷市酒津1621 株式會社クラレ内 7.-11. 皆同上6.
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， 有 無主張優先權
日本

- 1998年12月16日特願平10-357120
- 1998年12月16日特願平10-357121
- 1998年12月24日特願平10-367113
- 1999年4月28日特願平11-45745

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明之背景

發明之領域

本發明乃有關具良好水溶液之熱塑性“聚乙炔醇”(polyvinyl alcohol, 以下有時略為PVA)為至少一種成分之纖維, 以及製造此纖維之熔紡法(熔融抽絲法)。本發明亦有關例如紗, 平織布, 針織布等之纖維結構, 以及利用水加工此等纖維結構所得之纖維產物。本發明更有關含有具良好水溶液或良好沖洗性(會分散成纖維)之熱塑性PVA的不織布。

相關技藝之說明:

已知有水溶液之PVA纖維, 其製法例如是1)溼紡法或乾-噴-溼紡法, 其中所添加之溶劑及固化介質均為水溶液系統; 2)乾紡法, 其中所添加之溶劑屬水性系統; 3)溼紡法或乾-噴-溼紡法(亦即膠體紡絲法), 其中所添加之溶劑及固化系統均為非水性溶劑系統。

此等水溶液PVA纖維可為乾不織布及紡絲以及製紙工業所需之纖維或切段纖維, 或是做為平織布及針織布之複絲。其中特別是可溶於80至90℃之熱水的切段短纖維在造紙工業上擁有重要之地位, 其可做為纖維粘合劑; 複絲主要用於化學網織物之底布。為解決目前的環保問題, 它們特別是一種生態上有利的生物分解性纖維。

但前述的傳統紡絲法中, 欲高速例如超過500米/分鐘而能紡出具有高度的截面變化之複雜剖面纖維是很困難的, 而且必須有特殊的裝置以回收用於紡絲之各種溶劑。

五、發明說明(2)

因此和熔融抽絲法比較起來，傳統的紡絲法在各方面有較多的限制，因此，必然需有特殊的照應。

在普通的紡絲技術中，由紡嘴噴絲後，必須除去溶劑才能獲得纖維，所得纖維表面有小凸丘及凹窩，如放大2,000倍或以上時，可看出沿著纖維軸向之長條紋等。

“原纖維化”(fibrillation)，紡絲後，經導棍等摩擦會傷到外觀甚至斷絲。

已知利用熔融紡絲(抽絲)可製得PVA纖維。例如在日本專利公告號152062/1975中，提出皺織布之製法，包含使和少量烯烴共聚合之PVA熔融紡絲，其中以烯烴-PVA為表層成分，而疏水聚合物為核成分，進行雙成分之紡絲而得核/鞘雙成分纖維，將所得纖維織成布，並利用水溶液溶解移除雙成分纖維布中之PVA共聚物成分。在另外之日本專利公告號152063/1975，亦有提到皺織布之製法；其中將核/鞘雙成分纖維(包含做為鞘成分之PVA和助塑劑之混合物及做為核成分之疏水聚合物)織成布，使所得的布在水溶液中加工溶解除去織成布之纖維中之鞘成分。日本專利公告號105122/1988提出含有改質之PVA為一成分之雙成分纖維；其中在後處理步驟中使改質之PVA溶解並去除。

然而，前述之傳統技術仍有問題，因為PVA在水中之溶解度差，而且纖維紡織時往往會斷絲。因此不可能製得水溶性良好而且紡織加工安定性良好之PVA纖維。另一方面，在完全移除水溶性的纖維之技術，如製造化學網

五、發明說明 (3)

布或中空紗之製程中，是採用單成分之PVA纖維，而非雙成分纖維。就含PVA之雙成分纖維而言，即使做為其中一成分之水溶性PVA之形成纖維能力不甚好，但只要和PVA配用之其他聚合物具成為纖維能力，則所得雙成分纖維是可紡絲的。但就PVA單獨之單成分纖維而言，PVA本身必須有良好的形成纖維之能力。因此，單成分纖維之紡絲比雙成分纖維之紡絲更為困難，其聚合物之組成物，及紡絲條件均是問題。

不織布結構往往是用於用畢即丟之纖維製品，而由PVA纖維所組成之不織布亦可做為此等應用，在某些應用中，可採用不完全溶於水但可喪失其不織布之組織者。然而，大部分以往所推薦的水溶性PVA不織布中之PVA纖維是用溼式或乾噴-溼紡絲法製得。在日本專利公告號345013/1993中，部分推薦熔融紡絲法以製造PVA不織布；但在該說明書中未有具體說明，不用說，既無發表亦無推薦何型之PVA能滿足紡絲安定性及水溶性或水沖洗性之所有要求。

本發明乃為解決前述傳統水溶性PVA纖維之加工安定性及水溶性之問題，而提供穩定的熔融紡絲法，其中纖維含水溶性聚乙烯醇為至少一種成分。和前述傳統的溼紡、乾-噴-溼紡法，乾紡及溶劑紡絲法有所不同，本方法無產率限制，所得纖維無截面輪廓限制，而且產物之收集不需用任何特殊的裝置。

本發明之另一目的乃提供具良好水溶性或良好水中沖

五、發明說明(4)

洗性(可分散成纖維)之PVA不織布,其中PVA纖維乃由穩定的熔融紡絲法,而非普通的溼紡法,乾-噴-溼紡法,乾紡法或溶劑紡絲法。

具體而言,本發明提供熱塑性聚乙烯醇纖維,其中含至少一成分為水溶性聚乙烯醇(含0.1至25%莫耳C₁₋₄α-烯烴單元及/或乙烯醚單元,百分率係對於乙烯醇之莫耳數而言,乙烯醇之羥基是位於3個連續之乙烯醇單元鏈(三元組)之中央的乙烯醇單元之羥基,佔乙烯醇單元之70至99.9%莫耳,並含有0.02至0.15%莫耳的羧酸及內酯環),其熔點為160至230℃,並且每100份重量的聚乙烯醇含0.0003至1份的鹼金屬離子(以鈉離子計算)。

本發明亦提供熱塑性聚乙烯醇纖維之製法,係使前述之聚乙烯醇熔融紡絲,噴絲頭的溫度在熔點(T_m)至T_m+80℃間,剪切速率(γ)為1,000至25,000秒⁻¹,“牽伸率(droft)”為10至500。

本發明更提供纖維產物之製法,包含用水溶解含熱塑性聚乙烯醇為至少一成分之纖維結構,並移除該聚乙烯醇(PVA)。

本發明也提供不織布,其中之纖維含至少一成分為改質的PVA,其含0.1至25%莫耳C₁₋₄α-烯烴單元及/或乙烯醚單元,百分率係對乙烯醇單元而言,且位於3個連續乙烯醇單元鏈(三元組)之中央之乙烯醇單元的羥基,佔66至99.9%莫耳,亦含0.02至0.15%莫耳的羧酸及

五、發明說明(5)

內酯環，熔點為 160℃ 至 230℃ 之間，每 100 份重量 PVA 含 0.0003 至 1 份的鹼金屬離子（以鈉離子計）。

用於本發明之 PVA 乃經共聚合，末端改質及 / 或後反應引入官能基之 PVA，其中含特定量的羧酸和內酯環。

具有羧酸及內酯環之 PVA 的製法例如如下：

- ① 使乙烯酯聚合物皂化，該聚合物乃由例如醋酸乙烯酯等之乙烯酯單體和能形成羧酸及內酯環之單體於醇或二甲亞砷溶液中進行共聚合而得。
- ② 在具羧基之硫醇化合物如巯醋酸，3-巯丙酸等之存在下，使乙烯酯單體聚合，然後皂化所得之聚合物。
- ③ 使例如醋酸乙烯酯之乙烯酯單體聚合，並在乙烯酯單體上之烷基及所得的乙烯酯聚合物做鏈轉移反應，而得高分枝之乙烯酯聚合物，接著皂化所得聚合物。
- ④ 使具環氧基單體和乙烯酯單體之共聚物和具羧基之硫醇化合物反應，接著皂化所得反應產物。
- ⑤ 以具羧基之醛使 PVA 進行縮醛化。

乙烯酯單體包含例如甲酸乙烯酯，醋酸乙烯酯，丙酸乙烯酯，戊酸乙烯酯，己酸乙烯酯，月桂酸乙烯酯，硬脂酸乙烯酯，苯酸乙烯酯、第三戊酸乙烯酯等。其中為製 PVA 較佳為醋酸乙烯酯。

能形成羧酸及內酯環之單體例如是具羧基之單體，衍生自反丁烯二酸、順丁烯二酸、甲叉丁二酸、順丁烯二酐、甲叉丁二酐等；丙烯酸及其鹽；丙烯酸酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯等；甲基丙烯酸

五、發明說明(6)

及其鹽；甲基丙烯酸酯，如甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯等；丙烯酸醯胺及其衍生物，如N-甲基丙烯酸醯胺，N-乙基丙烯酸醯胺等；甲基丙烯酸醯胺及其衍生物，如N-甲基甲基丙烯酸醯胺，N-乙基甲基丙烯酸醯胺等。

而引入本發明之PVA中的共聚單體包含例如 α -烯烴，如乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯、1-己烯等；丙烯酸及其鹽；丙烯酸酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丙酯、丙烯酸異丙酯等；甲基丙烯酸及其鹽；甲基丙烯酸酯，如甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丙酯、甲基丙烯酸異丙酯等；丙烯酸醯胺及其衍生物，如N-甲基丙烯酸醯胺，N-乙基丙烯酸醯胺等；甲基丙烯酸醯胺及其衍生物，如N-甲基甲基丙烯酸醯胺、N-乙基甲基丙烯酸醯胺等；乙烯醚，如甲基乙烯醚，乙基乙烯醚，正丙基乙烯醚，異丙基乙烯醚，正丁基乙烯醚等；具羥基之乙烯醚，如乙二醇乙烯醚，1,3-丙二醇乙烯醚，1,4-丁二醇乙烯醚等；醋酸丙烯酯；丙烯醚，如丙基丙烯醚，丁基丙烯醚，己基丙烯醚等；具氧烷撐之單體；乙烯矽烷，如乙烯三甲氧矽烷等；具羥基之 α -烯烴，如醋酸異丙烯酯；3-丁烯-1-醇，4-戊烯-1-醇，5-己烯-1-醇，7-辛烯-1-醇，9-癸烯-1-醇，3-甲基-3-丁烯-1-醇等；衍生自反丁烯二酸，順丁烯二酸，甲叉丁二酸，順丁烯二酐、酞酐、苯偏三酸酐，甲叉丁二酐等具羧基之單體；衍生自乙烯磺酸，丙烯磺酸，甲基丙烯磺酸、2-丙烯

五、發明說明 (7)

醯胺-2-甲基丙磺酸等之具磺酸基之單體；衍生自氯化
 乙烯氧乙基三甲銻，氯化乙烯氧丁基三甲銻，乙烯氧乙
 基二甲胺，乙烯氧甲基二乙胺，N-丙烯醯胺甲基三甲銻
 化氣、N-丙烯醯胺乙基三甲銻化氣、N-丙烯醯胺二甲銻
 氯化丙烯三甲銻、氯化甲基丙烯二甲銻，二甲基丙烯胺
 丙烯乙胺等之具陽離子之單體。PVA中共聚單體含量最多
 25% 莫耳。

在此等單體中，較佳為 α -烯烴，如乙烯、丙烯、1-
 丁烯、異丁烯、1-己烯等；乙烯醚，如甲基乙烯醚，乙
 基乙烯醚，正丙基乙烯醚，異丙基乙烯醚，正丁基乙烯
 醚等；具羥基之乙烯醚，如乙二醇乙烯醚，1,3-丙二醇乙
 烯醚，1,4-丁二醇乙烯醚等；醋酸丙烯酯；丙烯醚，如
 丙基丙烯醚，丁基丙烯醚，己基丙烯醚等；具氧烷撐之
 單體；具羥基之 α -烯烴，如3-丁烯-1-醇，4-戊烯-1-
 醇，5-己烯-1-醇，7-辛烯-1-醇，9-癸烯-1-醇，3-甲
 基-3-丁烯-1-醇等，因為此等單體容易取得。

就共聚能力、改質所得PVA之熔融紡絲性及PVA纖維在
 水中之溶解度而言尤佳為 C_{1-4} α -烯烴，如乙烯、丙烯
 、1-丁烯、異丁烯等；乙烯醚，如甲基乙烯醚，乙基乙
 烯醚，正丙基乙烯醚，異丙基乙烯醚，正丁基乙烯醚等
 。PVA中可含0.1至25% 莫耳，較佳為4至15% 莫耳，尤
 佳為6至13% 莫耳的衍生自 C_{1-4} α -烯烴及/或乙烯
 醚之單元。

乙烯為較佳之 α -烯烴，因為可改善PVA纖維之物性。
 因此，較佳為採用含4至15% 莫耳，尤佳為6至13% 莫

五、發明說明 (8)

耳 乙 烯 單 元 改 質 之 PVA。

用於本發明之 PVA 可依任何已知的本體聚合，溶液聚合，懸浮聚合，乳化聚合等製造之。其中常用的是本體聚合或溶液聚合，使單體不在或在例如醇等之溶劑存在下進行聚合。做為溶液聚合所需之溶劑的醇例如包含低級醇，如甲醇、乙醇、丙醇等。用於共聚合之引發劑為已知包含例如偶氮型引發劑，過氧化物型引發劑，如 α ， α' -偶氮雙異丁腈，2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)，苯醌化過氧，過氧碳酸正丙酯等。聚合溫度為 0°C 至 150°C。因所欲之 PVA 會溶於低溫的水中，故聚合溫度較佳為不低於 40°C，尤佳為不低於 50°C。但若聚合溫度太高，則所得之 PVA 聚合度會太低。因此較佳為聚合溫度不要大於 130°C，尤佳為不高於 120°C。

位於三個連續乙烯醇單元鏈中央之乙烯醇單元的羥基之莫耳分率乃指此三元組之分率，係用 500 百萬赫的質譜儀 (JEOL GX-500 型)，在 65°C 之 d6-二甲基亞砷溶劑中測得之 PVA 之峰 (I)，亦即 PVA 中羥基質子的三元組規則度。

峰 (I) 代表 PVA 中乙烯醇單元中羥基之總和，包含三元組中之同側鏈 (4.54 ppm)，雜側鏈 (4.36 ppm) 及反側鏈 (4.13 ppm)；而峰 (II) 代表在化學位移 4.05 ppm 至 4.70 ppm 間之 PVA 中乙烯醇單元之所有羥基。因此在本發明中，位於 3 個連續乙烯醇單元中央之乙烯醇單元的羥基 (三元組) 之莫耳分率 (對乙烯醇單元而言) 為 $100 \times (I) / (II)$ 。

五、發明說明 (9)

在本發明中，如本說明書所述方式地控制 3 個連續乙烯醇 (三元組) 單元鏈中央之乙烯醇單元之羥基的莫耳分率 (對乙烯醇單元而言)，則能好好地控制 PVA 和水有關之性質，包含水溶性，吸水性，PVA 纖維之機械性質，如強度，伸長率及模數，以及熔融紡絲有關之性質，包含 PVA 之熔點及熔融粘度，以符合本發明之目的。這是因為位於 3 個連續乙烯醇單元鏈 (三元組) 中央的乙烯醇單元之羥基富有結晶性，而能充分顯露 PVA 之特性。

在本發明中 (不織布除外)，位於 3 個連續乙烯醇單元鏈 (三元組) 中央之乙烯醇單元的羥基之莫耳分率 (對乙烯醇單元而言) 為 70 至 99.9% 莫耳，較佳為 72 至 99% 莫耳，尤佳為 74 至 97% 莫耳，更佳為 75 至 96% 莫耳，最好是 76 至 95% 莫耳。在不織布中，只要能分散成纖維，在某些應用中，PVA 不必完全溶解；於是其位於 3 個連續乙烯醇單元鏈 (三元組) 中央之乙烯醇單元的羥基莫耳分率 (對乙烯醇單元而言)，可為 66 至 99.9% 莫耳，較佳為 70 至 99% 莫耳，尤佳為 74 至 97% 莫耳，更佳為 75 至 96% 莫耳，而最好是 76 至 95% 莫耳。

若在 3 個連續乙烯醇單元鏈 (三元組) 中央的乙烯醇單元之羥基的莫耳分率 (對乙烯醇單元而言) 低於前述之下限，則聚合物 PVA 之結晶度低。若然，則 PVA 纖維強度低，而且當纖維熔融紡絲時，它們會相粘，使得繞好之纖維抽不出來。

另一方面，若在 3 個連續乙烯醇單元鏈 (三元組) 中央之

五、發明說明 (10)

乙烯醇單元之羥基莫耳分率(對乙烯醇單元而言)大於99.9%莫耳,則聚合物PVA之熔融紡絲溫度須提高,因為聚合物之熔點提高。若然,則聚合物熔融紡絲時會分解、膠化或變色,因其熱安定性不好。

若用於本發明之PVA為乙烯改質之PVA,則PVA較佳為可滿足下式,則有更佳的結果。

$$-1.5 \times Et + 100 \geq \text{莫耳分率} \geq -Et + 85$$

式中莫耳分率乃指在3個連續乙烯醇單元鏈(三元組)中央乙烯醇單元之羥基的莫耳分率(對乙烯醇單元而言);

Et乃指PVA之乙烯含量(單位為%莫耳)。

用於本發明之PVA中之羧酸及內酯環含量為0.02至0.15%莫耳,較佳為0.022至0.145%莫耳,尤佳為0.024至0.13%莫耳,而最好是0.025至0.13%莫耳。本發明中之羧酸包含其鹼金屬鹽,例如鉀鹽、鈉鹽等。

若PVA中羧酸及內酯環含量低於0.02%莫耳,則在PVA熔融紡絲時會大幅膠凝化,使得熔融紡絲性差。另一方面,若PVA中羧酸及內酯環含量大於0.15%莫耳,則PVA之熱安定性差。若然,則PVA會熱裂解及膠凝化,因此無法熔融紡絲。

PVA中之羧酸及內酯環含量可由PVA之質子核磁共振譜(NMR)之峰測知。簡而言之,PVA完全皂化而得至少99.95%莫耳的皂化度,然後充分以甲醇洗,並在90℃真空乾燥2天,而得PVA試樣,以質子NMR分析之。

具體而言,在前述之方法①中,使所製之PVA試樣溶

五、發明說明 (11)

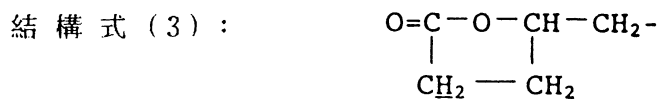
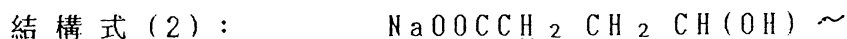
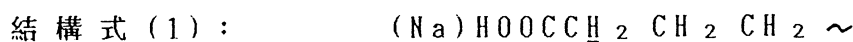
於 DMSO-D₆，並在 60℃ 於 500MHz 頻率進行質子 NMR (JEOL GX-500) 分析。依常法由衍生自聚合物主鏈甲川之峰 (2.0 ppm) 計算構成聚合物 PVA 之丙烯酸，丙烯酸酯，丙烯醯胺及丙烯醯胺衍生物單體含量；並衍生自直接連在聚合物主鏈之甲基的峰 (0.6 至 1.1 ppm) 計算構成 PVA 之甲基丙烯酸、甲基丙烯酸酯，甲基丙烯醯胺及甲基丙烯醯胺衍生物單體含量。為測量衍生自反丁烯二酸，順丁烯二酸，甲叉丁二酸，順丁烯二酐，甲叉丁二酐等之具羧基的單體含量；先使所製之 PVA 試樣溶於 DMSO-D₆ 中，然後加入數滴三氟醋酸，並將所得 PVA 溶液在 60℃ 做 500MHz 之質子 NMR (JEOL GX-500) 之分析。依常法由 4.6 至 5.2 ppm 區之內酯環的峰計算單體含量。

方法 ② 及 ④ 所製之 PVA 中單體含量之計算乃基於衍生自直接連在硫原子之甲撐峰 (2.8 ppm)。

在方法 ① 中，使所製之 PVA 試樣溶於甲醇 -D₄ / D₂O = 2 / 8 中，並使所得溶液在 80℃ 做 500MHz 之質子 NMR (JEOL GX-500)。末端羧酸或其鹼金屬鹽 (見下列結構式 1 及 2) 之甲撐衍生峰乃基於 2.2 ppm (積分值 A) 及 2.3 ppm (積分值 B)；末端內酯環 (見下列結構式 3) 之甲撐衍生峰乃基於 2.6 ppm (積分值 c)；而乙烯醇單位之甲川衍生乃位於 3.5 及 4.5 ppm (積分值 D)。PVA 中羧酸及內酯環含量計算如下式所示：其中 Δ 乃修改度 (% 莫耳)。

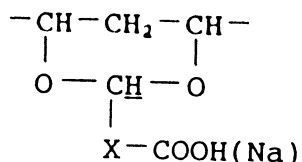
$$\text{羧酸及內酯含量 (\% 莫耳)} = 50 \times (A + B + C) \times \left\{ \frac{(100 - \Delta)}{(100 \times D)} \right\} \times 100 \quad (3)$$

五、發明說明 (12)



在方法 ⑤ 中，使所製的 PVA 試樣溶於 DMSO-D₆ 中，並將所得溶液在 60℃ 做 500MHz 之質子 NMR (JEOL GX-500)。基於衍生自縮醛部分及 4.8 至 5.2ppm 區之外觀 (見下列結構式 4)，依常法可計算出單體含量。

結構式 4 :



式中 X 乃單鍵或 C₁₋₁₀ 烷基。

用於本發明之 PVA 的熔點 (T_m) 在 160 至 230℃ 之間，較佳為 170 至 227℃，尤佳為 175 至 224℃，最好是 180 至 220℃。熔點低於 160℃ 之 PVA 的結晶性差，其纖維強度亦差；此外，因其熱安定性差，故不能形成纖維。再者，若 PVA 纖維經熔吹，則所得網有許多樹脂珠粒 (滴)，而無法保持其性質，或是不能成網。

另一方面，若 PVA 熔點大於 230℃，則必須在高溫熔融紡絲，但此熔融紡絲之溫度太接近其分解點。因此不可能穩定的加工成纖維，或是熔吹成不織布。

PVA 之熔點可用 "微差掃描量熱法" (DSC, 利用 **Mettler** 公司之 TA3000 型)，簡而言之，採用 DSC 時，在氮封狀態

五、發明說明 (13)

依 10℃ / 分鐘之加熱速率加熱 PVA 試樣至 250℃，然後冷卻至室溫，又依 10℃ / 分鐘之加熱速率升溫。熱循環之吸熱峰位置即為 PVA 之熔點。

用於本發明之 PVA 的鹼金屬離子含量就每 100 份重量 PVA 而言，有 0.0003 至 1 份重量（以鈉離子計），但較佳為 0.0003 至 0.8 份重量，尤佳為 0.0005 至 0.6 份重量，最好是 0.0005 至 0.5 份重量。若鹼金屬離子含量小於 0.0003 份重量，則 PVA 不能充分溶於水中。若然，會有一些 PVA 不溶於水。另一方面，若 PVA 之鹼金屬含量大於 1 份重量，則 PVA 在熔融紡絲時會分解及凝膠太多，而不能形成纖維。

鹼金屬離子包含例如鉀、鈉等之離子。

依本發明須將特定量的鹼金屬離子加入 PVA 中，而該添加方法並無特殊的限制。例如可在聚合反應所製之 PVA 中加入含鹼金屬之離子；或是在溶劑中使乙烯酯聚合物皂化，其中採用具鹼金屬離子之鹼性物質為皂化觸媒，如此就將鹼金屬離子引入 PVA 中，並以洗液洗如此皂化之 PVA，控制 PVA 中鹼金屬離子之含量。後者為較佳的添加法。

PVA 中鹼金屬離子含量可用原子吸光法測定之。

做為皂化觸媒之鹼物質例如氫氧化鉀及氫氧化鈉。做為皂化觸媒之鹼性物質對聚合物中醋酸乙烯酯單元之莫耳比較佳為 0.004 至 0.5，尤佳為 0.005 至 0.05。皂化用觸媒可在皂化初期一次全部加入，或在皂化過程中間歇地加入。

五、發明說明 (14)

皂化所用的溶劑包含例如甲醇、醋酸甲酯、二甲基亞砷、二甲基甲醯胺等。在此等溶劑中，較佳為甲醇；尤佳為水含量控制在 0.001 至 1 % 重量的甲醇；更佳水含量控制在 0.003 至 0.9 % 重量之甲醇；而最好是水含量控制在 0.005 至 0.8 % 重量之甲醇。清洗液包含例如甲醇、丙醇、醋酸甲酯、醋酸乙酯、己烷、水等。其中較佳為甲醇、醋酸甲酯及水，其可單獨使用或混合使用。

控制洗液之用量，使得 PVA 中鹼金屬離子含量在所欲之範圍，但較佳為每 100 份 PVA 含 200 至 10,000 份重量，尤佳為 500 至 5,000 份重量。清洗溫度較佳為 5 至 80 °C，尤佳為 20 至 70 °C。清洗時間為 20 分鐘至 10 小時，尤佳為 1 至 6 小時。

用前述方式製得之 PVA 的“粘度平均聚合度”(以下略為“聚合度”)為 200 至 500，尤佳為 230 至 470，最好是 250 至 450。聚合度小於 200 之 PVA 熔融紡絲性差，往往是無法形成纖維。另一方面，聚合度大於 500 之 PVA 往往不能通過紡絲嘴，因其熔融粘度太高。此外，若具如此高的聚合度之 PVA 熔吹成不織布時，構成不織布之纖維的平均直徑太大，纖維會部分卷曲，或打圈成為布中之團塊。具有如此纖維團之不織布手感粗，往往會喪失熔吹不織布之特性。

具低聚合度之所謂的低聚合 PVA 會迅速溶於水溶液中。此外，含有此型的 PVA 之纖維在水溶液中加工時，會溶掉其中的 PVA 成分而收縮。

五、發明說明 (15)

PVA之聚合度(P)可依日本工業規格JIS-K6726試法測定之。簡而言之，使PVA再皂化，然後純化，測定其在30℃水中之極限粘度，依下列方程式由此粘度計算出聚合度P：

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

聚合度在前述範圍內之PVA可得較佳之結果。

較佳為PVA之皂化度在90至99.9%莫耳，尤佳為93至99.98%莫耳，更佳為94至99.97%莫耳，而最好是96至99.96%莫耳。皂化度小於90%莫耳之PVA無法令人滿意地熔融抽絲，因其熱安定性差，往往會熱解或凝膠。此外，視構成PVA之共聚單體的類型而定，具此種低皂化度之PVA不易溶於水，往往無達成本發明之目的。

另一方面，無法穩定地製得皂化度大於99.99%莫耳之PVA，即使可製得，此型之PVA往往不能形成穩定的纖維。

只要不妨害本發明之目標及效果，可在聚合過程中或在聚合物PVA之微處理操作中加入各種添加劑。任意之添加劑包含例如安定劑，如銅化物等，以及著色劑，紫外線吸收劑，光安定劑、抗氧化劑、抗靜電劑、阻燃劑、助塑劑、潤滑劑、結晶抑制劑等。較佳為在PVA中加入熱安定劑，因其可改善欲形成纖維之PVA的熔融逗留安定性。較佳之熱安定劑包含有機安定劑，如位阻酚等；鹵化銅，如碘化銅等；鹼金屬鹵化物，如碘化鉀等。

此外，必要時在製造PVA之過程或聚合物PVA之後處理過程中，在PVA中加入0.05%至%重量的平均顆粒尺寸

五、發明說明 (16)

為 0.01 至 5 微米之細粒。細粒之類型並無特殊的限制。例如可加入二氧化矽、氧化鋁、氧化鈦、碳酸鈣、硫酸鋇等單獨或其混合物。為改善 PVA 之抽絲性及延伸性，特佳為平均顆粒尺寸為 0.02 微米至 1 微米之無機細粒。

本發明之熱塑性聚乙炔醇纖維可含 PVA 單獨，亦可含 PVA 及某些其他熔點不高於 270℃ 之熱塑性聚合物所組成之多成分紡絲纖維，如共軛纖維及混紡纖維。多成分纖維之橫剖面中諸成分之組合圖案並無特殊的限制，例如可呈核／殼型、島／海型、邊靠邊型、多層型、輻射分枝型及其組合。例如含 PVA 為海成分及不同的熱塑性聚合物為島成分之雙成分纖維可移除 PVA 海成分而得超細纖維。含 PVA 為核成分及不同的熱塑性聚合物為鞘成分之雙成分纖維可移成 PVA 核成分而得中空纖維。含 PVA 為鞘成分及不同的熱塑性聚合物為核成分之雙成份纖維布可在水中加工而去除鞘成分 PVA；經如此加工後所得的布具有改良的手感。另一方面，該型之雙成分纖維可依不同的方式加工，而只留下鞘成分，其餘的纖維就用為粘合劑纖維。

在多成分纖維中，欲和 PVA 配用之聚合物較佳為熔點不高於 270℃ 之熱塑性纖維；例如包含芳族聚酯，如聚對酞酸乙撑酯，聚對酞酸丁撑酯，聚對酞酸六甲撑酯等及其共聚物；脂族酯聚及其共聚物，如聚乳酸聚琥珀酸乙撑酯，聚琥珀酸丁撑酯，聚羥基丁酸酯-聚羥基戊酸酯共聚物，聚己內酯等；脂族聚醯胺及其共聚物，如尼

五、發明說明 (17)

龍 6，尼龍 66，尼龍 10，尼龍 12，尼龍 6-12 等；聚烯烴，如聚丙稀，聚乙稀，聚甲基戊稀等，及其共聚物；具 25 至 70% 莫耳乙稀單元之改質聚乙稀醇；以及聚苯乙稀彈性體、聚二稀彈性體、含氮彈性體、聚烯烴彈性體、聚酯彈性體、聚氨基甲酸酯彈性體、聚醯胺彈性體等。至少一種此類聚合物可和 PVA 結合而形成多成分纖維。

其中較佳為聚對醯酸丁撐酯 / 對醯酸乙撐酯共聚物，聚乳酸，尼龍 6，尼龍 6-12，聚丙稀及具 25 至 70% 莫耳乙稀單元之改質聚乙稀醇，因為容易和本發明所用之 PVA 混紡。

可用於聚酯共聚物之共聚單體包含例如芳族二羧酸，如異醯酸、萘-2,6-二羧酸、醯酸、 α, β -(4-羧苯氧)乙烷，4,4'-二羧聯苯，5-鈉磺酸異醯酸鹽等；脂族二羧酸，如己二酸，癸二酸等；及二醇化合物，如二甘醇，1,4-丁二醇，1,6-己二醇，新戊二醇，環己烷 1,4-二甲醇，聚乙二醇，聚三甲撐二醇，聚丙二醇，聚四甲撐二醇等。在共聚反應中，共聚單體之比例較佳為至多 80% 莫耳。

若多成分纖維含脂族聚酯（如聚乳酸等）為一種成分時，加工除去其他成分後，於是在以水以外的某些化學劑移除其他成分後，所得之脂族聚酯纖維會降解或分解。因此，在製造含有此種聚酯為一成分之多成分纖維時，較有利的是採用本發明之 PVA 為其他成分。

在製造本發明之雙成分纖維時，較佳為採用脂族聚酯

五、發明說明 (18)

(如聚乳酸等)為熔點不高於 270°C 之熱塑性聚合物，因為聚乳酸本身會生物分解，而且因為以水溶液中的水萃取纖維中之PVA成分亦可生物分解。總之，此型之雙成分纖維是可生物分解的。

製造本發明纖維之單成分抽絲或多成分抽絲法可採用任何已知的熔融抽絲設備。例如有單成分抽絲中，先使PVA顆粒利用擠壓機揉捏熔融，然後使所得聚合物熔融體引入抽絲模頭，以齒輪泵計量，並由抽絲噴嘴拉出，最後捲取如此所得的紡絲。在多成分抽絲製造本發明之多成分纖維時，先使PVA和其他熱塑性聚合物分別在不同的擠壓機中揉捏熔融，並使所得聚合物熔融體由同一抽絲噴嘴擠出。

纖維之剖面不一定呈圓形，亦可呈C-型，多葉型，如3-葉，4-葉，5-葉，6-葉，7-葉和8-葉，亦可呈打叉型。

依本發明製造PVA纖維時，重要的是利用熔點至熔點 $+80^{\circ}\text{C}$ 之噴絲頭溫度， $1,000$ 至 $25,000\text{秒}^{-1}$ 之剪切速率(γ)及 10 至 500 之拉伸比 V 進行PVA之抽絲。若PVA和其他聚合物一起熔融抽絲成多成分纖維，則較佳為PVA之熔融粘度和欲與PVA結合之聚合物的熔融粘度必須相近，如此組合之聚合物成分之抽絲安定性較佳，該粘度是在熔紡的噴絲頭溫度及熔膠通過噴絲嘴之剪切速率下測得。

用於本發明之PVA的熔點 T_m 乃PVA做微差掃描量熱測試(DSC, 如Mettler公司之TA3000)時，主要的吸熱峰之溫度。剪切速率(γ)之算法如下：

五、發明說明(20)

劑。

較佳為在PVA中加入1-30%，尤佳為2至20%重量的至少一種助塑劑，選自山梨糖醇環氧烷加合物，聚甘油-單羧酸烷酯及PO/EO無規共聚物。特佳為加入山梨糖醇-環氧乙烷(1至30莫耳)加合物。

由紡絲嘴抽出之纖維直接未延伸地高速捲取，必要時可拉伸之。纖維可在不低於PVA之玻璃轉移點之溫度拉伸至某一拉伸比(撕裂點伸長率(HD_{max}) \times 0.55至0.9)。

若延伸比小於 $HD_{max} \times 0.55$ ，則不能穩定的獲得具高強度之纖維；但若大於 $HD_{max} \times 0.9$ ，則纖維易斷。拉伸之模式可為由噴絲嘴抽出之纖維捲取後再拉伸，或是抽絲後立即直接拉伸；在本發明中此兩方法均可用。一般而言，拉伸時，須加熱纖維，可利用熱空氣，熱板，熱輥，水浴等加熱之。

原則上，若未拉伸纖維之結晶部分較小時，延伸溫度可在構成纖維之聚合物的 T_g 上下。然而用於本發明之PVA結晶迅速，因此未拉伸之聚合物纖維會迅速地高度結晶。於是在聚合物之 T_g 附近，未拉伸纖維之結晶部分幾乎不會塑性變形。為此等理由，即使本發明之未拉伸纖維利用例如和熱輥等接觸熱拉伸，拉伸溫度必須相當高(例如70至120℃左右)。另一方面，若利用例如加熱管等之非接觸加熱器，則拉伸溫度必須更高(例如150至200℃左右)。

若纖維拉伸溫度不低於構成纖維之聚合物的玻璃轉移

五、發明說明(21)

點伸拉伸比超過規定的範圍〔斷裂點伸長率(HD_{max})
× 0.55至0.9〕，則沿著纖維軸向之表面有凹紋。在此
種條件下，加工具此種凹紋之延伸纖維時，當纖維接觸
導輾等，或在其後的步驟中接受某些摩擦力時凹紋會原
纖化成渣。原纖化渣往往會污染平織或針織布造成缺
陷，或在加工(平織或針織)時，往往會斷絲。因此，若
超過規定範圍進行纖維拉伸是不利的。

在本發明中，PVA是在前述範圍內拉伸，因此拉伸之
纖維實質沒有沿著纖維軸向表面長度0.5微米或以上的
凹紋。因而，本發明之拉伸纖維之特色是在其後的平織
或針織加工步驟中不會原纖化或斷絲。反之，利用傳統
的溼紡法，乾噴溼紡法，乾紡法或膠體紡絲法，則所得
PVA纖維沿著纖維軸方向的整個表面有許多凹紋。事實
上，利用傳統的紡絲法，欲製得沒有0.5微米或以上的凹
紋之PVA纖維是極為困難的。

本文所述之凹紋乃指沿著纖維軸向之纖維表面有長度
0.5微米或以上的薄長型凹縫。利用掃瞄式電子顯微鏡
(SEM)放大2,000至20,000倍即可看到具有此種凹紋之纖
維表面的粗糙結構。如前所述，利用傳統的溼紡、乾噴
溼紡、乾紡、凝膠紡絲法等紡絲技術，則凹紋幾乎是無
法避免的。即使在熔融抽絲法中，纖維拉伸至較高的拉
伸長以提升定向度，往往在纖維表面亦有此種凹紋。

本發明之纖維的截面輪廓並無特殊限制。由於不同於
溼紡、乾紡或乾噴溼紡所得之纖維，依本發明利用任何

五、發明說明(22)

普通的熔融紡絲法所得之纖維可具有任何所欲之截面輪廓，包含圓形，中空或修改之截面，視所用之噴絲嘴形狀而定。有鑑纖維之製造及平織或針織成分之製程相容性，較佳為本發明之纖維具有圓形的截面。

原則上紡絲可加油。因為本發明之纖維可溶於水，具高度吸溼性，較佳為在纖維中添加不含水之純油。

油通常包含不含水之抗靜電成分及均化成分。例如其可包含一或多種的聚氧乙撐磷酸月桂酯二乙醇胺鹽，聚氧乙撐磷酸鯨蠟酯二乙醇胺鹽，乙基硫酸烷咪銻，聚氧乙撐月桂胺醚，山梨糖醇酐單硬脂酸酯，山梨糖醇酐三硬脂酸酯，聚氧乙撐山梨糖醇酐單硬脂酸酯，聚氧乙撐山梨糖醇酐三硬脂酸酯，硬脂酸甘油酯，聚氧乙撐硬脂醚，聚乙二醇硬脂酸酯，聚乙二醇烷酯，聚氧乙撐蓖麻油臘，環氧丙烷／環氧乙烷(PO／EO)無規醚，PO／EO嵌段醚，PO／EO改質矽酮，椰子二乙醇醯胺，聚醯胺，丁基溶纖素，礦油及中性油。

為能在纖維加油，可用任何普通的方法，如接觸輓或拉延盤。

纖維引取速度端賴形成纖維之模式而定。例如纖維的製法包含捲取所抽之絲後，再拉伸之；或直接拉伸法，亦即抽絲後立即拉伸，在同一步驟中進行；或是不拉伸，亦即高速的抽絲後就直接捲取而不拉伸。在任何此等製程中，一般而言，纖維捲取速率為500米／分鐘

五、發明說明 (23)

至 7000 米 / 分鐘。纖維捲取速度遠高於傳統的溼紡，乾噴溼紡或乾紡法之速度。亦即，本發明之纖維可依極快之速度生產，當然本發明之纖維亦即在低於 500 米 / 分鐘之速度生產，但就生產率而言，此種低速生產是無意義的。另一方面，若捲取速度大於 7000 米 / 分鐘，則纖維易斷裂。

控制生產的條件即可控制本發明水溶性 PVA 纖維在水中之收縮圖型。若要在水中不收縮或只做小量的收縮，則較佳為做熱處理。熱處理可在纖維拉伸處理生產線上做，或在另外的步驟做熱處理。

若纖維做高溫的熱處理，則會溶於水中之纖維的最大收縮率可下降。但已做高溫熱處理之纖維往往需高溫可能溶於水中。因此，較佳為考慮纖維之應用及水中溶解溫度和欲溶於水之纖維的最大收縮率之間的平衡以界定熱處理條件。一般而言，熱處理溫度較佳為在 PVA 之玻璃轉移點和 $(T_m - 10)^\circ\text{C}$ 之間。

若熱處理溫度低於 T_g ，則纖維不能充分結晶至令人滿意之程度，當織成布及做熱固定處理時會收縮太大。此外，若欲溶於熱水之纖維的最大收縮率大於 70%，則纖維會吸收大量水分，儲存時會粘在一起。另一方面，若熱處理溫度高於 $(T_m - 10)^\circ\text{C}$ ，則在加熱時，纖維會非所欲地相粘。

延伸之纖維做熱處理時會收縮；若溶於水中，則熱處理時之收縮率會減小。纖維熱處理之收縮率較佳為 0.01

五、發明說明(24)

至5%，尤佳為0.1至4.5%，最好是1至4%。但若收縮率大於5%，則纖維會鬆弛，無法獲致穩定的收縮。

因為用於本發明之PVA容易溶於水，所以PVA纖維之熱拉伸是利用接觸熱板等，或在熱空氣等中進行，如此受水之影響很小。若一定要在水浴中延伸PVA纖維，則水浴之溫度須控制在不高於40℃。

至於欲溶解纖維之水溫及欲溶於水中之纖維的最大收縮率，乃視纖維之應用而定，但就經濟及纖維尺寸安定性之觀點而言，纖維較佳為溶於低溫的水，及欲溶於水之纖維的收縮率低。水溶解溫度之測法如下：將纖維吊在水中，其荷重為2毫克/丹尼，加熱，並讀出纖維在水中斷裂之溫度，此乃被測之纖維溶於水之溫度。另一方面，亦讀出纖維在剛要溶解前的最高收縮率，其乃欲溶於水中纖維之最大收縮率。

本發明之PVA纖維“可溶於水中”，表示在前述試驗中纖維可溶於水，而不管溶解所需之時間。

在本發明中，變化欲使用之PVA類型及製造PVA纖維之條件，即製得能溶於約10℃至100℃之水中的PVA纖維。但能溶於低溫水中之纖維容易吸溼，而且強度往往差。因此，為能製得包含容易處理，實用性及水中溶解度之所有特性的良好平衡，較佳為纖維會溶解之水溫不低於40℃。

水溶性纖維加工溶解之水溫取決於纖維降解之溫度和纖維之應用。原則上，若加工溫度較高，則加工時間較

五、發明說明 (25)

短。若纖維在熱水中加工，則水溫較佳為不低於 50°C，尤佳為不低於 60°C，更好是不低於 70°C，而最好是不低於 80°C。包含 PVA 之熔紡纖維的溶解處理可配合纖維的分解。

PVA 纖維加工之水溶液通常是採用軟水，亦可採用例如鹼性水溶液或酸性水溶液等任何其他的水溶液。溶液中可含有界面活性劑及滲透劑。

欲溶於水中之 PVA 纖維的最大收縮率較佳為最多 70%，尤佳為最多 60%，更好是最多 50%，再好是最多 40%，而最好是最多 30%。若 PVA 纖維之最大收縮率太大，則例如其和其他低收縮率合成纖維一起織成布後而所得布在水中溶解其中的 PVA 纖維前，PVA 纖維收縮太大。結果如此加工所得的布會翹曲，變形或起皺，而喪失良好的形狀。

依前述方法製得之 PVA 纖維本身或配合其他不水溶之纖維或水溶性低於 PVA 纖維之低水溶性纖維可形成各種纖維結構，如紗、平織布，針織布等。在此等纖維結構中，PVA 可和任何其他的熱塑性聚合物形成共軛纖維或混紡纖維。

本發明之 PVA 纖維可不受限制地用於不同的模式，視應用而定。例如在某一種模式中，PVA 成分可遺留在纖維結構中做為粘合劑成分；在另一模式中，做為至少一成分之 PVA 纖維可配合水不溶性纖維加工成結構改變之紗，混紡絲，紡紗及其他紗，然後織成平織布或針織布

五、發明說明 (²⁶)

，並在水中加工以溶掉其中之PVA成分，而在最後產物中形成某些孔隙。在後一場合中，所得之最後產物具另外的功能，手感可改善。例如較為厚實，手感柔軟有撓性，並且具有熱絕緣能力。就後一場合而言，若所得之纖維產物具某些其他的功能，例如聚酯纖維或包含聚苯乙烯為一成分之多成分纖維可利用鹼性水溶液或有機溶劑加工，以便達成所欲之目的。但在本發明中，纖維結構係以無害的水加工而得其他功能，此乃本發明之特色。

本發明之“不織布”(non-woven fabric)包含改質之PVA為至少一成分。製造時，可採用任何方法。例如前述所製之纖維可形成梳理機纖維網；或使熔紡所得之纖維直接形成不織布，例如利用“紡粘法(spun-bonding)”或“熔吹法(melt-blowing)”完成之。

不織布可包含改質之PVA纖維單獨，或含改質之PVA為一成分，並含不同的水不溶性或水溶性很小之熱塑性聚合物(其水溶解度低於改質PVA之水溶解度，並且熔點不大於270℃)為另一成分所形成之多成分纖維。在多成分纖維中，不同的熱塑性聚合物之類型可和前述之多成分纖維相同。

至少構成不織布之纖維截面輪廓不一定呈圓形，亦可包含各種修改之截面，或呈中空之截面。

茲具體的說明熔吹含改質PVA之不織布的製法，在此法中，可採用任何已知的熔吹裝置，如“工業及工程化學”，卷48，8期，1342-1346頁，1956年。簡而言之，

五、發明說明(27)

在熔融擠壓機中熔融捏合PVA顆粒，經齒輪泵計量押出所得熔融聚合物，引入熔吹裝置之紡絲嘴，由紡絲嘴噴出，同時以熱空氣流吹，然後在收集器上收集如此吹出之纖維而形成不織布片材，最後將此種片狀不織布捲取。

必要時，可在紡絲嘴正下方對著熔吹之纖維吹以不高於約40℃之冷空氣流，使得不織布中之纖維粘著最小化。如此所得之不織布較柔軟。

在本發明製造不織布之熔吹法中，重要的是吹氣溫度控制在 $(T_m+10^\circ\text{C})$ 及 $(T_m+80^\circ\text{C})$ 之間。若吹氣溫度低於 $(T_m+10^\circ\text{C})$ ，則聚合物熔融粘度太高，即使高速的吹氣，聚合物亦不能形成薄纖維。若然，所得之不織布具有極粗糙的織物組織。另一方面，若吹氣溫高於 $(T_m+80^\circ\text{C})$ ，則聚合物PVA會熱解而不能穩定地抽成纖維。

必要時，構成本發明熔吹不織布之纖維可部分或全部熱壓以提高布內纖維對纖維的粘著性。在此條件下，不織布具有改良的強度。構成本發明熔吹不織布之纖維成網性較差。因此形成網之纖維往往會被拉出來並導致不織布破洞。為解決此問題，使纖維部分或全部熱壓例如經熱壓紋或熱壓延以便牢固在一起，因而提升網之強度。在熱壓處理中，所用熱棍之溫度，壓力，加工溫度及棍紋圖案均可視處理之目的合適地決定之。

構成本發明不織布之PVA纖維對水有活性，在水之存在下，其表觀熔點會下降。因此，在本不織布加水後，做熱壓處理時，熱棍溫度可下降。

五、發明說明(28)

前法所製之熱塑性PVA熔吹不織布可具有各種的透氣度。例如透氣度可為1至400立方厘米/平方厘米·秒等。但若構成不織布之纖維的平均直徑大於20微米，則布的透氣率無法在前述範圍內。因此較佳為構成不織布之纖維的平均直徑最多為20微米。

本發明之不織布因對於水有高度的親和力，故可溶於水，或在水中膨脹或能吸水。例如它甚至可溶於5℃的水，因此，在普通的5至30℃的周遭溫度下可用水加工。

依前述方法所得之熔吹不織布能溶解於或崩解於水中。但若要求不織布在高溫才能溶解或崩解於水中，則須做附加的熱處理。熱處理可促進構成布之樹脂纖維的結晶。熱處理可在熔吹不織布之製程中進行，或在所製之不織布已捲取後進行。已做熱處理之不織布就不會溶於50℃以下的水，亦即仍可保持至少99℃的固態PVA，但在70℃或更高之溫度就會迅速溶解。因此，熱處理之布的水中崩解性視溫度而定。

重要的是不織布令熱處理係在40至 $T_m-5^\circ\text{C}$ 之溫度進行。

若熱處理之溫度低於40℃，則構成布之纖維不會在如此的低溫充分結晶至令人滿意之程度，此種低溫的熱處理對於使布具有隨溫度而變之水中崩解性是無效的。另一方面，若熱處理溫度大於 $T_m-5^\circ\text{C}$ ，則構成布的纖維可藉由如此的高溫之熱處理而相粘，則所得的布較粗糙，手感硬，無柔軟的觸覺，也是不利的。

熱處理可依任何所欲之方式進行，但不織布並不直接

五、發明說明(29)

浸入水浴中，例如不織布可在熱空氣中加熱，或利用熱板、熱棍等。較佳的採用熱棍，如此可連續做熱處理可有工業化的價值。在利用此種熱棍加熱不織布的過程中，可使不織布直接接觸熱棍。在熱處理中，可加熱不織布之一面或兩面。必要時，可在壓力下加熱不織布。

不織布溶解或崩解於水中之溫度端賴於欲形成布之聚合物配方，及熔吹的條件(包含溫度及吹風之速度等)，以及布之後熱處理的熱歷史(包含熱處理溫度及時間等)。如此在不同條件製造及加工所得之不織布可改變在水中崩解的溫度。例如某些可在水中崩解，而某些則僅能在沸水中崩解。

不織布溶解或崩解於水中之溫度取決於布之應用。一般而言，若加工溫度較高，則加工時間較短。若不織布溶解或崩解於熱水中，則水溫較佳為不低於 50°C ，尤佳為不低於 60°C ，更好是不低於 70°C ，最好是不低於 80°C 。含PVA之熔吹不織布的溶解或崩解處理亦會導致構成布之纖維之分解。

用於本發明之PVA是可生物分解的，若和活性污泥一起加工，或埋於土中，會分解成水和二氧化碳。若其水溶液連續以活性污泥處理，則PVA幾乎在2天至一個月會完全分解。就生物分解性而言，較佳為本發明纖維所用之PVA的皂化度在90至99.99%莫耳，尤佳為92至99.98%莫耳，最好是93至99.97%莫耳。亦較佳為該PVA之1,2-二醇鍵含量為11.2至2.0%莫耳，尤佳為1.25至1.95%莫

五、發明說明 (30)

耳，最好是 1.3 至 1.9% 莫耳。

1,2-二醇鍵含量少於 1.2% 莫耳之 PVA 的生物分解性差，此外，因為其熔融粘度太高，故抽絲性差。另一方面，若 PVA 中 1,2-二醇鍵含量大於 2.0% 莫耳，則熱安定性差，且其抽絲亦往往不良。

PVA 之 1,2-二醇鍵含量可由核磁共振譜 (NMR) 之峰測定之。簡而言之，PVA 可皂化到至少 99.9% 莫耳的皂化度，然後充分以甲醇洗，減壓在 90°C 乾燥 2 天。溶於 DMSO-D₆，加入數滴的三氟醋酸。所得試樣進行 80°C 之 500MHz 質子 NMR (利用 JEOL GX-500 儀器) 測試。由 NMR 數據可得 PVA 中 1,2-二醇之含量。

具體而言，PVA 中乙烯醇單元之甲川衍生峰在 3.2 至 4.0 ppm (積分之 A 值)；而 1,2-二醇鍵之甲川衍生峰在 3.25 ppm (積分之 B 值)。PVA 中 1,2-二醇鍵含量之算法如下：

$$1,2\text{-二醇鍵含量}(\% \text{莫耳}) = 100B / \{100A(100 - \Delta)\}$$

式中 Δ 為修改度 (% 莫耳)

含 PVA 為至少一成分之本發明纖維及含本發明纖維之纖維結構例如是紗，針織布或平織布及不織布等，均具有許多應用，包含例如造紙之粘合纖維，不織布之粘合纖維，乾法不織布用之短纖，紡絲用短纖，針織及平織布用之複絲 (結構修改之紗，混紡紗)，化學用網之基布，斜紗布，縫線，水溶性包裝材料；衛生材料，如尿片內襯、紙尿布、衛生棉、大小便失禁墊等；醫用品，如手術袍、手術帶、口罩、床單、繃帶、紗布、清潔棉、

五、發明說明 (31)

急救膠帶，軟膏底布，傷口紮布等；包覆材，接合膠帶，熱熔膠片(包含暫用粘著片)，夾層，種植用布，農業用覆蓋布，根部保護布，水溶繩，釣魚線，水泥強化材，橡膠強化材，口罩帶，過濾布，擦布，刷布，毛巾，小溼巾，撲粉棉，化粧墊，圍巾，手套，桌巾，各種覆蓋布，如馬桶座覆蓋布等；壁布；壁紙用內襯糊(透氣，可再潤溼之粘著劑)；水溶性玩具等。

茲將以非限制本發明範圍之實施例對本發明做具體說明。若無特別註明，則例中之份數及%均以重量計。

PVA的分析：

若無特別註明，則PVA之分析是按照"日本工業標準" JIS-K6726減法進行。

為測定修改度，使改質之PVA做500MHz之質子NMR(JEOL GX-500)。

由原子吸光譜(AA)分析PVA之鹼金屬離子含量。

水中溶解度：

本發明PVA溶於水之溫度(水溶解溫度)之測法如下：

使纖維接受2毫克/丹尼之拉力，浸入有標尺寸之水中。纖維浸入水中之深度為約10厘米。在此條件下將纖維浸在水中，水溫由20依1°C/分鐘之速率加溫至纖維因溶解而斷掉之溫度。讀取纖維剛斷之水溫。加熱時，亦讀取纖維長度，直到纖維因溶解而斷裂。基於纖維長度之改質，可得纖維之最大收縮率。除此之外，亦將纖維放水中於90°C攪拌1小時，以顯微鏡檢視任何水不溶

五、發明說明 (³²)

物是否存在。

纖維的強度及伸長率：

按照 JIS L103 試法測定。

抽絲性

使 PVA 在熔融擠壓機中熔融揉捏，將聚合物熔融流引入抽絲頭，以齒輪泵計量押出。單成分抽絲時，噴嘴有 24 孔，每孔直徑 0.25 毫米；多成分抽絲時，亦採用 24 孔之噴嘴，孔徑 0.4 毫米。聚合物熔融體由噴孔抽出，依 800 米 / 分鐘之速率捲取。持續抽絲測試 6 小時。測試時，全程監控抽絲條件，按下列標準評估所測聚合物之抽絲性。

○ ○：抽絲捲取連續 6 小時，均未斷絲。

○：抽絲 6 小時斷一次，但複絲捲取 6 小時則不斷絲。

○ ~ △：抽絲 6 小時斷兩次或以上，但複絲可捲取 6 小時。

△：抽絲斷裂嚴重，複絲只能捲取約 5 分鐘。

×：抽絲嚴重斷裂，完全不能捲取。

不織布在水中的崩解性：

本不織布之崩解性包含完全溶解至部分崩解。

自欲測試的不織布切取約 0.1 克，稱取其重量，放入控制在預定溫度之 1000 立方厘米蒸餾水中，保持在其中 30 分鐘，並做間歇式的攪拌。然後觀察試樣之狀況。由於溶解或崩解使得不織布結構喪失，就定義為 "崩解"。

當試樣收縮，膨脹或翹曲成團，就無法用肉眼判斷是否有保持不織布之結構時，就自水中取出試樣。乾燥後

五、發明說明 (33)

稱其重量，並和試樣原先的重量比較。當試樣重量保持在至少 70% 時，則視為 "崩解"。

不織布之重量保持率：

PVA 不織布重量保持率之測法如下：

在 25°C 及 60% 相對溼度下放置未加工之布 24 小時後，測其重量，將布浸入 50°C 水中 30 分鐘，取出，乾燥，然後在 25°C 及 60% 相對溼度放置 24 小時，測其重量。布之重量保持率乃加工後之布重對未加工布之原重的比率。

不織布之強度及伸長率：

按照 JIS L1085 "不織布夾層試法" 測定之。

不織布之透氣性

利用 Frazier 試驗儀，按照 JIS L1096 "布之一般試法" 方法 A 測定之。

構成不織布纖維之平均直徑

利用掃描式電子顯微鏡 (SEM)，拍攝放大 1,000 倍之不織布表面相片。在每張相片畫兩條對角線。測量對角線畫過之纖維厚度。由顯微鏡放大倍數，轉換成諸纖維實際的直徑。測量 100 條纖維，而得構成布之纖維的平均直徑。

在相片，不清楚的纖維及重疊之纖維的直徑均不測量，故不計算。

實施例 1：乙烯改質之 PVA 的製法

在裝有攪拌器、氮氣入口，乙烯入口及引發劑入口之 100 升壓力容器中加入 29.0 仟克醋酸乙烯酯及 31.0 仟克甲醇，在 60°C 加熱，然後通入氮氣起泡 30 分鐘。其次引

五、發明說明 (34)

入 乙 烯 ， 使 反 應 器 壓 力 達 5.9 仟 克 / 厘 米 ² 。 另 方 面 ， 在 甲 醇 溶 解 "2,2'- 偶 氮 雙 (4- 甲 氧 -2,4- 二 甲 基 戊 腈 ") (略 為 AMV) 而 得 濃 度 為 2.8 克 / 升 之 AMV 溶 液 ， 通 入 氮 氣 起 泡 。 控 制 反 應 器 內 溫 為 60℃ ， 並 加 入 170 毫 升 引 發 劑 。 在 該 條 件 下 ， 反 應 器 內 之 單 體 開 始 聚 合 。 聚 合 時 ， 在 反 應 器 內 引 入 乙 烯 ， 保 持 反 應 器 壓 力 為 5.9 仟 克 / 厘 米 ² 及 60℃ 之 聚 合 溫 度 ， 同 時 依 610 毫 升 / 小 時 之 速 率 連 續 地 引 入 引 發 劑 AMV 。 10 小 時 後 ， 聚 合 度 達 70% ， 冷 卻 系 統 以 中 止 聚 合 反 應 。 打 開 反 應 器 ， 釋 出 乙 烯 。 引 入 氮 氣 起 泡 使 乙 烯 完 全 排 出 。 其 次 減 壓 移 除 未 反 應 之 醋 酸 乙 烯 酯 單 體 。 在 反 應 器 中 只 留 下 聚 醋 酸 乙 烯 酯 之 甲 醇 溶 液 。 在 聚 醋 酸 乙 烯 酯 之 甲 醇 溶 液 中 加 入 甲 醇 ， 使 得 聚 合 物 濃 度 為 50% 。 在 200 克 之 此 聚 醋 酸 乙 烯 酯 的 甲 醇 溶 液 (其 中 含 100 克 聚 醋 酸 乙 烯 酯) 中 加 入 46.5 克 鹼 溶 液 (10% 氫 氧 化 鈉 / 甲 醇 溶 液) 。 加 入 聚 醋 酸 乙 烯 中 之 醋 酸 乙 烯 酯 單 元 中 之 氫 氧 化 鈉 莫 耳 比 為 0.10 。 加 入 氫 氧 化 鈉 後 ， 聚 合 物 就 皂 化 。 鹼 加 入 約 2 分 鐘 後 ， 系 統 就 凝 膠 。 利 用 研 磨 機 研 磨 ， 在 60℃ 放 置 1 小 時 。 此 時 ， 聚 合 物 又 皂 化 。 其 後 ， 加 入 1000 克 醋 酸 甲 酯 以 中 和 殘 留 之 鹼 。 在 系 統 中 加 入 酚 酞 指 示 劑 以 確 定 完 全 中 和 。 然 後 過 濾 分 離 固 態 PVA 。 加 入 1000 克 甲 醇 ， 在 室 溫 放 置 3 小 時 。 以 甲 醇 洗 白 色 固 體 。 重 覆 清 洗 步 驟 三 次 。 接 著 ， 離 心 分 離 除 去 液 體 成 分 ， 使 所 得 PVA 放 入 70℃ 乾 燥 器 中 2 天 。 得 乾 燥 之 PVA 。

前 法 所 得 之 乙 烯 改 質 之 PVA 的 皂 化 度 為 98.4% 莫 耳 。 將

五、發明說明 (35)

改質之 PVA 化為灰分，溶於酸中，做原子吸光譜。測得其中之鈉含量為每 100 份重量改質之 PVA 有 0.03 份重量。

另一方面，使由前面聚合系統中去除未反應醋酸乙烯酯單體而得之聚醋酸乙烯酯單體的甲醇溶液在正己烷中沈澱，並溶於丙醇以純製之。此項純製操作重覆三次。經如此純製後，減壓在 80℃ 乾燥三天，得純製之聚醋酸乙烯酯。使純聚醋酸乙烯酯溶於 DMS-d₆ 中，並在 80℃ 做 500MHz 之質子 NMR (JEOL GX-500) 可知聚合物之乙烯含量為 10% 莫耳。聚醋酸乙烯酯之甲醇溶液以鹼依 0.5 之莫耳比值皂化，研磨，然後在 60℃ 放置 5 小時，以促進聚合物之皂化。以甲醇做 "索格利特" (Soxhlet) 萃取 3 天，然後在 80℃ 減壓乾燥 3 天，得純製之乙烯改質 PVA。按照普通的方法 (如 JIS-K6726) 測得 PVA 之平均聚合度為 330。按照前述之方法做 500MHz 之質子 NMR (JEOL GX-500) 測知純 PVA 中 1,2-二醇鍵含量為 1.5% 莫耳，而三鍵羥基含量為 83% 莫耳。

製備 50% 純度之改質 PVA 水溶液，澆鑄成為 10 微米厚之薄膜。在 80℃ 減壓乾燥薄膜 1 天。按照前法做 DSC (用 Mettler 公司之 TA3000 微差掃描量熱儀) 測知 PVA 熔點為 206℃ (見表 1)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · · · · · 訂

表 1

例	聚合度	皂化度 (%) (莫耳)	熔點 (°C)	改質用單體	改質度 (%) (莫耳)	在 3 個連續之烯醇單元 內之 OH (%) (莫耳)	羧酸及內酯含量 (%) (莫耳)	鈉離子含量 (量)	1,2-二醇 含量 (%) (莫耳)
實施例 1	330	98.4	206	乙烯	10	83	0.07	0.03	1.5
實施例 2, 28, 61	280	95.7	186	乙烯	10	82	0.08	0.3	1.5
實施例 3, 29, 62	230	98.9	205	乙烯	13	78	0.03	0.7	1.6
實施例 4, 30, 63	480	91.3	180	乙烯	4	91	0.11	0.0005	1.95
實施例 5, 31, 64	440	98.4	204	丙烯	3	93	0.1	0.001	1.7
實施例 6, 32, 65	250	98.4	202	乙二醇+ 乙烯	3	93	0.09	0.03	1.7
實施例 7, 33, 66	330	98.3	180	乙基+ 烯醚	6	88	0.04	0.03	1.6
實施例 8, 34, 67	280	93.7	182	乙基+ 烯醚	2	93	0.09	0.001	1.75
實施例 9, 35, 68	440	98.4	168	乙基+ 烯醚	8	84	0.02	0.001	1.5
實施例 10, 36, 69	330	96.9	170	乙基+ 烯醚	15+4	73	0.05	0.03	1.2
實施例 11, 37, 70	230	99.8	224	5-庚烯-1- 醇	1.2	96	0.07	0.0006	1.8
實施例 12, 71	280	95.7	181	乙烯	10	82	0.08	0.03	2.2
實施例 13, 72	480	91.3	185	乙烯	4	91	0.11	0.03	1
對照例 1	230	99.7	232	無	-	99	0.14	0.03	1.45
對照例 2	330	99.1	155	乙基+ 烯醚	10	85	0.03	0.03	1.5
對照例 3	330	98.4	206	乙烯	10	83	0.07	0.0001	1.5
對照例 4	330	98.4	206	乙烯	10	83	0.07	1.4	1.5
對照例 5	440	98.3	220	無	-	99.95	0.21	0.3	1.7
對照例 6	330	99.8	170	乙基+ 烯醚	14+7	68	0.03	0.03	1.2
對照例 7	250	98.9	198	乙基+ 烯醚	21	65	0.01	0.03	1.4

五、發明說明 (36)

A7
B7

五、發明說明 (37)

使前面所得之改質PVA於240℃之熔融擠壓機熔融及揉捏，將聚合物熔融流引入抽絲頭，以齒輪泵計量押出，經孔徑為0.25厘米之24孔噴絲嘴紡絲，並以800米／分鐘之速率捲取。抽絲操作持續6小時。剪切速率為8,200秒⁻¹。索伸率52。使未拉伸的纖維利用棍在板上之拉伸模式依2.0的拉伸比(相當 $HD_{max} \times 0.7$)拉伸，熱棍溫度為75℃，及熱板溫度為170℃。位伸纖維之整個結構為75丹尼／24條絲。每條拉伸纖維都有均一的圓形截面輪廓。以掃描式電子顯微鏡放大2,000倍觀察表面，未發現有0.5微米或以上長度的凹紋。拉伸纖維之強度，伸長率及水中溶解度，以及拉伸纖維溶解之水溫，和在拉伸纖維溶於水中前之最大收縮率均列於表2中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

始

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明 (38)

表 2

例	抽絲溫度 (°C)	熱解溫度 (°C)	熱板溫度 (°C)	拉伸比	抽絲性	水中溶解性	溶解水溫 (°C)	最大收率 (%)	強度 (克/丹尼)	伸長率 (%)
實施例 1	240	75	170	HD _{max} × 0.7	○○	○○	66	38	3.1	32.8
實施例 2	210	75	150	× 0.7	○○	○○	55	33	2.5	33.4
實施例 3	240	75	170	× 0.67	○	○	63	18	2.2	35.6
實施例 4	210	75	150	× 0.8	○	○	54	72	3.7	22.9
實施例 5	230	75	170	× 0.8	○○	○○	65	60	3.5	23.1
實施例 6	230	75	170	× 0.6	○○	○	60	19	2.9	24.1
實施例 7	210	75	150	× 0.7	○○	○○	54	44	2.3	22.3
實施例 8	210	75	150	× 0.6	○	○	52	37	2.1	24.4
實施例 9	200	75	140	× 0.8	○	○	33	65	3.6	28.8
實施例 10	200	75	140	× 0.65	○	○○	35	40	2	40.8
實施例 11	250	100	180	× 0.6	○	○	74	18	2.2	17.6
實施例 12	210	75	150	× 0.7	○~△	○	57	35	2.1	30.3
實施例 13	220	75	150	× 0.7	○~△	○	52	69	3.5	21.8
實施例 14	240	熱解溫度 85	熱板溫度 160	× 0.72	○○	○○	68	19	3.5	33.5
實施例 15	210	85	130	× 0.81	○	○	55	48	3.9	28.3
實施例 16	230	85	150	× 0.81	○○	○○	66	30	3.5	25.2
實施例 17	210	85	130	× 0.72	○○	○○	55	28	2.5	24.9
實施例 18	200	85	120	× 0.81	○	○	34	49	3.7	30.2
實施例 19	200	85	120	× 0.66	○	○○	35	22.1	2.4	42.1

水中溶解性：○○：很好，○：好，△：殘留一些未溶物，×：不溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂 線

表 2(續)

例	抽絲溫度(°C)	熱軋溫度(°C)	熱板溫度(°C)	拉伸比 E _U	抽絲性	水中性溶	溶解水 溫度(°C)	最大收 縮率(%)	強度(克 /丹尼)	伸長率 (%)
對照例 1	250			-	×	-	-	-	-	-
對照例 2	180	-	-	-	×	△	-	-	-	-
對照例 3	240	75	170	× 0.7	△	△	-	51	2.8	15.3
對照例 4	240	-	-	-	×	-	-	-	-	-
對照例 5	250	100	180	× 0.7	△	△	-	66	3.5	16.7
對照例 6	200	-	-	-	×	-	-	-	-	-
對照例 7	230	75	150	× 0.7	○○	×	-	-	2.5	24.5
對照例 8	240	40	170	× 0.95	○	○	82	28	4.5	10.1

水中溶解性：○○：很好，○：好，△：殘留一些未溶物，×：不溶

五、發明說明(29)

五、發明說明 (40)

其後，利用管形針織機，將拉伸纖維針織成布，在針織時，纖維均未原纖維化。

使前述拉伸PVA纖維配合未拉伸之聚對酞酸乙撐酯（極限粘度0.68，斷裂點伸長率162%，85丹尼／48條絲）及拉伸之聚對酞酸乙撐酯（極限粘度0.67，斷裂點伸長率32%，52丹尼／12條絲）交織而成混紡絲（超餵5.5%），並將此混紡絲在1.072拉伸比，摩擦盤／紗加工速率比（ D/v ）1.782，假捻速率255米／分鐘及第一加熱器180℃之條件下進行假捻而得結構改變之聚酯紗。

利用倍捻機將前面所得之結構改變之聚酯捻轉成800捻／米。利用如此捻線、結構改變之聚酯紗為緯紗，配合普通結構改變之聚對酞酸乙撐酯紗〔135丹尼／60條絲；鞘85丹尼／48條絲，核50丹尼／12條絲，捻轉成1800捻／米〕做為經紗，平織成1／2斜紋布。此布之緯／經重量比為1／1。使未處理之布以純鹼做精練鬆弛處理，在190℃預定形，然後在95℃熱水中處理60分鐘，於是布中所有拉伸之PVA纖維均溶掉。

以水洗如此加工之布，依常法乾燥及染色，最後在170℃定形。在最後的定形步驟中，未將布拉開，但在布上施以某一張力使得在此張力下，布不起皺。

前法所得之布手感柔軟且輕巧，具良好撓曲性及強韌（抗壓）。以電子顯微鏡檢視布之截面，發現在構成布之紗有高度的空隙結構。

在製備例1之纖維中，於改質的PVA中加入3至20%

五、發明說明 (41)

重量的山梨糖醇 / 環氧乙烷 (1 / 2 莫耳比) 加合物。在此場合下，所製之纖維比未加助塑劑者更安定。關於在水中之溶解曲線，有加助塑劑之纖維的溶解度高於無助塑劑之纖維，此外，前者粘在容器壁上之溶解物量少於後者。

實施例 2 至 13

按照實施例 1 之相同方法製備延伸之 PVA 纖維，但以表 1 所列的 PVA 代表實施例 1 中所用之 PVA，且抽絲溫度及拉伸條件及熱處理條件均做表 2 所示之變化。結構所用 PVA 之抽絲性，拉伸纖維之強度、伸長率及水中溶解性；拉伸纖維在水中斷掉之水溶解溫度；拉伸纖維在水中斷掉前之最大收縮率。

使實施例 2 所製之拉伸 PVA 纖維配合具 Y-形截面之聚對酞酸乙撐酯纖維 (含 3 % 重量砂石，極限粘度 $[\eta]$ 0.65，在沸水中，收縮率 3.5%，乾熱收縮率 DSr 5.0% 及整體結構 75 丹尼 / 48 條絲) 及具圓形截面之聚對酞酸乙撐酯纖維 (含 3% 重量砂石，極限粘度 $[\eta]$ 為 0.65，在沸水中收縮率為 14%，乾熱收縮率 DSr 為 18%，全輪廓為 75 丹尼 / 24 條絲)，在風中糾纏而得混合之絲。製程安定性良好，其可毫無困擾地加工成所欲之紗。

使如此所得之紗織成 1 / 1 平織布，其中緯 / 經紗之比為 1 : 1。紡織製程安定性亦良好，此等紗可容易地織成所欲之布。使平織布做精練鬆弛處理。經此程序，極伸 PVA 選擇性地溶於水中。如此所製之布厚實且手撼柔軟；

五、發明說明 (42)

日撓曲性，日有抗壓之韌性。

實施例 14

使實施例 1 所得未拉伸纖維在 85℃ 之第一輥，160℃ 之第二輥及 30℃ 之第三輥加熱延伸，其中第一輥至第二輥之拉伸比為 2.06 (相當於 $HD_{max} \times 0.72$)，而第二輥和第三輥之間之收縮率為 3%。如此所拉伸之纖維之全結構為 75 丹尼 / 24 條絲。拉伸纖維之強度，伸長率及在水中溶解性，拉伸纖維在水中斷掉之溶解水溫；拉伸纖維在水中斷掉前之最大收縮率均列於表 2 中。

其次撿轉拉伸 PVA 纖維至 250 撿 / 米。利用撿紗為經，而未撿之拉伸纖維為緯，織成平織布 (每吋 120 條經紗及 95 條緯紗)。以此為化學用布之基材。在此化學用布之基材可以螺縈線繡上六角網眼花邊圖案。其後在 98℃ 之熱水中加工以完成六角網眼圖案。經熱水處理後，PVA 纖維之基布完全溶於水中，而所得之化學用布具有精細的清晰的六角網眼刺繡、圖案。

實施例 15

按實施例 14 之方法製備拉伸之 PVA 纖維，但使實施例 4 所得之未拉伸 PVA 纖維在表 2 所列的抽絲溫度抽絲，並依表 2 所列之拉伸比加熱拉伸。此拉伸纖維之強度，伸長率及在水中溶解性；拉伸纖維在水中斷掉之溶解水溫；拉伸纖維在水中斷掉前之最大收縮率。

實施例 16

按照實施例 14 之方法製備拉伸 PVA 纖維，但使依表 2

五、發明說明(⁴³)

所列抽絲溫度所得之實施例 5 未拉伸 PVA 纖維在表 2 所列之拉伸比進行加熱拉伸。拉伸纖維之強度、伸長率及在水中溶解性；拉伸纖維在水中斷掉之溶解水溫；拉伸纖維在水中斷掉前之最大收縮率列於表 2 中。

實施例 17

按照實施例 14 之方法製備拉伸 PVA 纖維，但使依表 2 所示抽絲溫度抽絲所得之實施例 7 未拉伸 PVA 纖維在表 2 中所示之延伸比做加熱拉伸。所得拉伸纖維之強度、伸長率及在水中溶解性；拉伸纖維在水中斷掉之溶解水溫；及拉伸纖維在水中斷掉前之最大收縮率列於表 2 中。

實施例 18

按照實施例 14 之方法製備拉伸 PVA 纖維，但使在表 2 所示抽絲溫度抽絲而得之實施例 9 未拉伸 PVA 纖維在表 2 所示之延伸比做加熱拉伸。所得之拉伸纖維的強度、伸長率及水中溶解性；拉伸纖維在水中斷掉之溶解水溫；及拉伸纖維在水中斷掉前之最大收縮率列於表 2 中。

實施例 19

按照實施例 14 之方法製備拉伸 PVA 纖維，但使表 2 所示之抽絲溫度抽絲而得之實施例 10 未拉伸 PVA 纖維在表 2 所示之拉伸比做加熱拉伸。所得之拉伸纖維的強度、伸長率及水中溶解性；拉伸纖維在水中斷掉之溶解水溫；及拉伸纖維在水中斷掉前之最大收縮率亦列於表 2 中。

實施例 20

使實施例 1 所得 PVA 在 240℃ 熔融擠壓機中熔融揉捏，

五、發明說明 (⁴⁴)

在抽絲頭中引入聚合物熔融流，以齒輪泵計量押出，經48孔（孔徑為0.4毫米）之噴絲嘴抽出，以800米／分鐘之速率撻取。剪切速率為2000秒⁻¹，索伸率136。然後在兩熱空氣爐中使未拉伸之纖維依2.5之拉伸比（相當於 $HD_{max} \times 0.8$ ）拉，其中第一爐溫為150℃，而第二爐溫為170℃。拉伸纖維之全結構為150丹尼／48條絲。每條拉伸纖維具有均勻的真正的圓形截面輪廓。以2,000倍的掃瞄式電子顯微鏡觀察表面，並未發現長度0.5微米或以上之凹紋。所用PVA之抽絲性、拉伸纖維之水中溶解性；拉伸纖維在水中斷掉之溶解水溫；拉伸纖維在水中斷掉前最大收縮率均列於表3中。利用管形針織機可將拉伸纖維織成布。在針織時，纖維完全無原纖化現象。

表 3

例	抽絲性	水中溶解性	溶解水溫(℃)	最大收縮率(%)	和管形針織機之相容性
實施例 20	○○	○○	68	36	○
實施例 21	○○	○○	70	19	○
實施例 22	○○	○○	59	24	○
實施例 23	○	○○	30	30	○

水中溶解性：

○○：很好

○：好

△：殘餘一些未溶物

×：不溶

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

換

五、發明說明 (⁴⁵)

實施例 21

使實施例 9 所得未拉伸纖維在 150℃ 之第一爐中加熱拉伸 2.5 倍 (相當於 $HD_{max} \times 0.8$)，然後在 180℃ 之第二爐繼續加熱，但不施以張力。拉伸纖維之全結構為 150 丹尼 / 48 條絲。每條拉伸纖維具均勻的真正圓形的截面輪廓。以 2,000 倍之掃瞄式電子顯微鏡觀察表面，發現並無長度 0.5 微米或之凹紋。所用 PVA 之抽絲性，拉伸纖維之水中溶解性；拉伸纖維在水中斷掉之溶解水溫；及拉伸纖維斷掉前之最大收縮率均列於表 3 中。利用管形針織機，將拉伸纖維針織成布。針織時，纖維完全無原纖維化現象。

實施例 22

使實施例 1 所得之 PVA 在 240℃ 之熔融擠壓機中熔融及揉捏，將聚合物熔融流引入抽絲頭，以齒輪泵計量押出，經 24 孔 (孔徑 0.25 毫米) 之噴絲頭抽絲，並立即在 180℃ 管形加熱器中拉伸，並以 4,000 米 / 分鐘速率捲取。剪切速率為 8200 秒^{-1} ，索伸率 260。以放大 2,000 倍的掃瞄式電子顯微鏡觀察拉伸纖維表面，並未發現長度 0.5 微米或以上之凹紋。所用 PVA 之抽絲性、拉伸纖維在水中溶解性；拉伸纖維在水斷掉之水溶解溫度；拉伸纖維在水中斷掉前最大收縮率；及纖維和管形針織機之相容性均列於表 3 中。

實施例 23

使實施例 1 所得之 PVA 在 240℃ 熔融擠壓機中熔融揉捏

五、發明說明(46)

在抽絲頭中引入聚合物熔融流，以齒輪泵計量押出，經24孔(孔徑0.25毫米)之噴絲嘴抽絲，以5,500米/分鐘之速率捲取。剪切速率為20,800秒⁻¹，索伸率140。纖維之全結構為75丹尼/24條絲每條延伸纖維具均勻真正圓形截面。以2,000倍的掃瞄式電子顯微鏡觀察表面，並未發現有長度0.5微米或以上之凹紋。

利用管形針織機，將纖維針織成布。在針織時，纖維完全並未原纖化。所用PVA之抽絲性；纖維在水之溶解性；纖維在水中斷掉之水溶解溫度；纖維在水中斷掉前之最大收縮率；以及纖維和管形針織機之相容性均列於表3中。

對照例1及2

仿實施例1製備拉伸PVA纖維，但以表1所示之PVA代替實施例1所用之PVA，並使PVA在表2所示之溫度抽絲，而且在表2所示之拉伸比拉伸纖維。所用PVA之抽絲性；拉伸纖維之強度，伸長率及水中溶解性；拉伸纖維在水中斷掉之水溶解溫度；及拉伸纖維在水斷掉前之最大收縮率均列於表2中。

在對照例1中，聚合物PVA在250℃之抽絲溫度並未充分熔融，此外，聚合物熔融體因其粘度在抽絲溫度太高，故無法自噴絲組件順利噴絲。因此抽絲溫度提升至270℃。但在此高溫，聚合物PVA會熱解，其抽絲性太差，纖維無法捲取。在對照例2中，所用之PVA結晶太差。於是PVA紡絲在加熱或吸水時，會相粘在一起，而且相粘

五、發明說明 (47)

之纖維打不開。檢視相粘纖維之水中溶解度。發現其在水中會膨脹並略為溶解，但不能完全溶解而形成結團。

對照例 3

仿照實施例 1 製備 PVA，但如實施例 1 以甲醇洗四次後，又以甲醇 / 水 90 : 10 之混合溶液洗三次，使聚合物之鈉離子含量降至 0.0001 份重量。仿照實施例 1 進行所得聚合物 PVA 之抽絲。因為聚合物會凝膠，只能在極短的時間 (約 5 分鐘) 捲取纖維。亦按照例之方法拉伸該未拉伸之纖維，並在 90℃ 水中加工 1 小時。但在水中會有一些不溶物，並不能完全溶解 (見表 2)。

對照例 4

按照實施例 1 製備 PVA。但聚合物不用甲醇洗，故其鈉含量有 1.4 份重量。嚐試將此聚合物 PVA 抽絲，但失敗，因為聚合物會熱解，無法捲取。

對照例 5 至 7

按照實施例 1 製備拉伸纖維，但以表 1 所示 PVA 代替實施例 1 所用之 PVA，用表 2 所示之抽絲溫度及依表 2 所示之拉伸比拉伸該抽出之纖維。表 2 中列出所用 PVA 之抽絲性，拉伸纖維之強度、伸長率及水中溶解性，拉伸纖維在水中斷掉之水溶解溫度；及拉伸纖維在水中斷掉前之最大收縮率。

抽絲時，對照例 5 之 PVA 熱解且凝膠，其抽絲性差。只有在極短的時間 (約 5 分鐘) 才能捲取。仿實施例 1 將未拉伸之纖維拉伸，並在 90℃ 水中加工 1 小時。但在水

五、發明說明 (48)

中有些不溶物，亦即無法完全溶解（見表 2）。

在對照例 6 中，聚合物 PVA 之熔融粘度於 200℃ 之抽絲溫度下太高，聚合物無法順利的通過在該溫度之抽絲組件。因此抽絲溫度提高至 240℃。但在此高溫下抽絲時，聚合物會熱解及凝膠，亦即抽絲性差。只能在極短的時間（約 5 分鐘）捲取纖維。按照實施例 1 將未拉伸之纖維拉伸，並在 90℃ 水中加工 1 小時。但在水有一些不溶物，亦即無法完全溶解。

對照例 8

將實施例 1 所製之未拉伸纖維利用輓在板上之拉伸模式拉伸至 $HD_{max} \times 0.95$ ，其中熱輓溫度為 40℃，而熱板溫度為 150℃。但如此拉伸之纖維斷絲很多，只能在極短時間捲取。以顯微鏡觀察時，纖維中有許多“原纖維”（fibrils）。用掃瞄式電子顯微鏡（2,000 倍）觀察，發現每條纖維表面均有許多長度 0.5 微米或以上的凹紋。如此所製之纖維沒有實用價值。

實施例 24

使實施例 1 所製 PVA 及改質之聚對酞酸乙撐酯（有 8% 異酞酸共聚合，含 1.0 份重量平均顆粒大小為 0.04 微米之矽石，在 30℃ 之鄰氯酚中濃度為 1 克 / 0.1 升之比濃粘度為 0.75）分別熔融，飼入抽絲頭，而形成含 6 層改質聚酯及 5 層 PVA 之多層雙成分纖維。抽絲頭有 24 個圓孔噴絲嘴。噴絲孔之構造是計量部直徑為 0.25 毫米，模壁長 0.5 毫米，孔口直徑是鈴型地放大成 0.5 毫米。抽絲

五、發明說明 (49)

溫度 260℃。

正在抽絲頭之下方，有吹冷風裝置，長度 1.0 米，可由水平方向吹冷風。由噴絲頭引出之雙成分纖維直接拉入吹冷風裝置，使纖維接觸於空氣（控制在 25℃ 及 65% 相對溼度，風速 0.5 米 / 分鐘），而將纖維冷卻至 50℃ 或以下。纖維在吹冷風裝置出口區之溫度為 40℃。

將如此冷卻至 50℃ 或以下之雙成分纖維引入長度 1.0 米，內徑 30 毫米之管形加熱器（放在噴絲頭下方，間隔 1.6 米，其內壁溫度為 180℃），並在其內拉伸。利用導油模式將通過管形加熱器之拉伸纖維加油劑。然後依 4000 米 / 分鐘之捲取速度，經一對（兩支）捲取棍捲取纖維。所得拉伸之雙成分纖維之全構造為 75 丹尼 / 24 條絲。

加工安定性良好無問題。將此雙成分纖維針織成管形布。然後在 98℃ 冷水中處理 60 分鐘。PVA 成分完全由布中溶掉。而得只剩改質聚酯之裂膜纖維。

實施例 25

按照實施例 24 之熔融抽絲法製備雙成分纖維。但以聚醯胺（極限粘度 0.9， $\text{CONH} / \text{CH}_2 = 1 / 3.9$ ，聚合組成：19.5% 莫耳對醯酸，10% 莫耳 1,9-壬二胺，10% 莫耳 2-甲基-1,8-辛二胺，1% 莫耳苯酸及 0.06% 莫耳 $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）代替實施例 14 之改質聚對醯酸乙撐酯；在 260℃ 之抽絲溫度熔融抽絲。接著使如此抽得之雙或纖維冷卻至 50℃ 或以下。

依 1000 米 / 分鐘之速率引取未拉伸之雙成分纖維，但

五、發明說明 (50)

並不捲取而是在 150°C 之溫度下直接用 3500 米 / 分鐘之速率拉伸 3.5 倍。如此所得雙成分纖維的全構造為 75 丹尼 / 24 條絲。

加工安定性良好無問題。將雙成分纖維針織成管形布。然後在 98°C 熱水中處理 60 分鐘。PVA 成完全由布中溶掉，而得只有聚醯胺之裂膜纖維。

其次按照下列條件，以分散染料將管形布染成黑色。

Kayalon 聚酯黑 G-SF	12% owf
Tohosalt TD	0.5 克 / 升
Ultra Mt-N ₂	0.7 克 / 升
浴比	50 : 1

在 135°C 浴中染 40 分鐘。經如此染色後，以 80°C 還原浴洗此布。

著色在浴中之盡染度 (浸染度) 為 80°C，布料已充分著色。按照日本工業標準 JIS L-0844 方法 A-2 測試著色布之顏色堅牢性，其法是測量液體受到由布釋出之染料污染之程度。結果證實著色布具良好的顏色堅牢性 (5 級)。

實施例 26

使實施例 1 所製 PVA，聚對酞酸乙撐酯 (PET，含主平均顆粒大小為 0.04 微米之砂石，在 30°C 鄰氯酚中濃度為 1 克 / 0.1 升之比濃度為 0.68) 分別熔融，經核 / 鞘抽絲嘴依 PVA / PET 1 : 4 之混合比而得鞘為 PVA 而核為 PET 之核 / 鞘纖維。抽絲溫度為 285°C。按照實施例 24 之方法拉伸纖維。所得拉伸之雙成分纖維之全結構為 75 丹尼 / 24 條絲。

加工安定性良好沒問題。將雙成分纖維織成紡網 (原

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂

五、發明說明 (51)

平織布，每吋有 87 條緯紗，120 條經紗)，其中經紗及緯紗均為雙成分纖維。在 98℃ 熱水中處理 60 分鐘。PVA 成分完全溶掉。如此加工之布具良好的手感，像傳統用鹼輕量化法所得之聚酯布。

實施例 27

使實施例 1 所得 PVA 之聚乳酸 (D-型含量 1%，熔點 170℃) 分別在不同的擠壓機熔融揉捏，導致在 240℃ 加熱之抽絲頭組件，使得改質之 PVA 為之海成分，而聚乳酸為島成份，並經 24 孔 (孔徑 0.4 毫米) 之雙成分抽絲嘴噴出。聚合物輸送速率為 24 克 / 分鐘，剪切速率為 2,400 秒⁻¹；索伸率 110；纖維引取速度為 800 米 / 分鐘。如此製得 1 / 1 海 / 島之雙成分纖維，其中島數為 16。在 150℃ 熱風爐中依拉伸比 3 (相當於 $HD_{max} \times 0.7$) 拉伸。拉伸之雙成分纖維具有 4 丹尼之單絲細度。抽絲及拉伸條件，纖維抽絲性，所得纖維之強度及伸長率列於表 4 中。

將雙成分纖維針織成管形布。在 95℃ 熱水中處理 1 小時，以去除 PVA 成分。結果得只剩聚乳酸之針織布。此布具良好手感。解開布料，分析構成布之纖維。其乃細度為約 0.13 丹尼之超細纖維，物性良好。廢水中含有由布溶出之 PVA 成分，分析其污染負荷及生物分解性 (見表 5)。

按照下列方法評估廢水中 PVA 萃取物之生物分解性。

PVA 萃取物之生物分解性：

依照 JIS-K-6950 測定，但活性污泥用量為 30 毫克而非

五、發明說明 (52)

毫克。精確而言，在無機培養介質中放入 30 毫克活性污泥及 30 毫克 PVA 萃取物之水溶液（其乃將萃取液乾燥，稱重，並溶於水中而得），在 25°C 孕育 28 小時。孕育時，以電量計（Ohkura 電氣公司之 OM6001A 型）測定 PVA 萃取物生物分解時所消耗的氧量。由所測的數據可評估 PVA 萃取物之生物分解性。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明(5)

表4

例	抽絲溫度(°C)	索伸比	抽絲性	萃取劑	萃取性	手感	強度(克/丹)	伸長率(%)
實施例27	240	3	○○	熱水	○○	○○	3.5	31.5
實施例28	230	2.5	○	熱水	○○	○	2.7	40.2
實施例29	240	2.4	○	熱水	○	○	2.5	43.5
實施例30	230	3.3	○	熱水	○	○	3.7	28.9
實施例31	230	3.2	○○	熱水	○○	○○	3.6	27.8
實施例32	230	2.4	○○	熱水	○	○	2.4	45.2
實施例33	230	2.9	○	熱水	○○	○	3	37.5
實施例34	230	2.7	○	熱水	○	○	2.7	41.3
實施例35	230	3.2	○	熱水	○	○	3.7	26.5
實施例36	230	2.9	○	熱水	○○	○	3.5	29.3
實施例37	250	3.5	○	熱水	○	○	2.6	38.5
對照例9	240	3.5	○○	熱甲苯	○	×	1.2	15.2
對照例10	260	3.2	○○	熱鹼	○○	-	-	-

萃取性：

○○：很好， ○：良

手感：

○○：很好， ○：良， ×：不好

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (54)

表 5

	生物分解率 (%)			
	7 天	14天	21天	28天
實施例 27	98	99	99	99
對照例 9	1	2	2	2
對照例 10	1	2	2	2

實施例 28至 37

按照實施例 27 之方法製造針織布，但以表 1 中之 PVA 代替實施例 27 之 PVA，並用表 4 之抽絲溫度抽絲，以及用表 4 之拉伸比拉伸。所得針織布之手感及物性亦列於表 4。

對照例 9

按照實施例 27 之方法製造針織布，但不用實施例 27 之 PVA 而用聚乙烯（三井化學公司之 Milason FL60）以製備纖維。使針織布以 90℃ 之甲苯萃取，但如此加工之布手感粗糙，質差。此外，其物性亦不好（見表 4）。由萃取處理排放之廢水中回收聚乙烯，並分析其生物分解性（見表 5）。

五、發明說明 (55)

對照例 10

按照實施例 27 之方法製造針織布，但纖維材料不用實施例 27 之 PVA，而用聚對酞酸乙撐酯，其又以 5% 莫耳磺異酞酸及 4% 重量聚乙二醇（其在 30℃ 之酯 / 四氯乙烷 1 / 1 混合溶劑中測得之特性粘度為 0.51）改質。抽絲溫度為 270℃。以 98℃ 之氫氧化鈉（40 克 / 升）萃取此針織布，不僅改質之聚對酞酸乙撐酯，而且聚乳酸均在萃取劑中溶解及分解。結果不能製得所欲之聚乳酸布（見表 4）。由萃取處理排放的廢水，回收改質之聚對酞酸乙撐酯，並分析其生物分解性（見表 5）。

實施例 38

按照實施例 27 之方法製備雙成分纖維，但以 44% 莫耳乙烯改質之 PVA 代替實施例 27 所用之聚乳酸。在此，剪切速率為 2500 秒⁻¹，索伸率為 110，而抽絲溫度為 250℃。使纖維做斜織，將所得針織布仿對照例 27 做萃取處理。纖維之抽絲性，布之萃取性，萃取處理過之布的手感，纖維強度及伸長率列於表 6。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝
訂

五、發明說明 (56)

表 6

實施例	抽絲性	萃取性	手感	強度 (克 / 丹)	伸長率 (%)
實施例 38	○ ○	○ ○	○ ○	3.9	18.9
實施例 39	○ ○	○ ○	○ ○	4.8	32
實施例 40	○	○ ○	○	3.8	28
實施例 41	○	○ ○	○	2.9	27
實施例 42	○ ○	○ ○	○ ○	4.3	45

萃取性：○ ○：很好，○：良

手感：○ ○：很好，○：良，×：不好

實施例 39

按照實施例 27 製備雙成分纖維，但用聚丙烯 (Grandpolymer 公司之 S106LA) 代替實施例 27 所用之聚乳酸。在本例中剪切速率為 $3,300 \text{ 秒}^{-1}$ ，索伸率 90，而抽絲溫度為 250°C 。仿實施例 27，使纖維針織，並做萃取處理 (見表 6)。

實施例 40

五、發明說明 (57)

按照實施例 27 之方法製備雙成分纖維，但不用實施例 27 所用之聚乳酸，而用聚對酞酸乙撐酯，其特性粘度為 0.72 (在 30℃ 之酚 / 四氯乙烷 1 : 1 重量之混合溶劑中測定)。在此，剪切速率為 2300 秒⁻¹，索伸率為 120，而抽絲溫度為 280℃。仿實施例 27，將纖維針織，並將所得針織布做萃取處理 (見表 6)。

實施例 41

按照實施例 27 之方法製備雙成分纖維，但不用實施例 27 所用之聚乳酸，而用聚對酞酸乙撐酯，其以 2.5% 莫耳 碇異酞酸及 5% 莫耳異酞酸 (其在 30℃ 之酚 / 四氯乙烷 1 / 1 之混合溶劑中測得之特性粘度為 0.52)。在此，剪切速率為 2300 秒⁻¹，索伸率 120，而抽絲溫度 260℃。仿實施例 27 將纖維針織，並做萃取處理 (見表 6)。

實施例 42

按照實施例 27 之方法製備雙成分纖維，但不用實施例 27 所用之聚乳酸，而用尼龍 6 (宇部興業公司之 UBE Nylon 6)。在此剪切速率為 2,500 秒⁻¹，索伸率 100，而抽絲溫度為 250℃。仿實施例 27 將纖維針織，將所得針織布做萃取處理 (見表 6)。

實施例 43 至 47

利用普通的棍在板上纖維拉伸機，將實施例 27、38、40、41 及 42 之未拉伸之纖維拉伸，拉伸比為 3。如此可製得不同類型的複絲，全構造為 75 丹尼 / 24 條絲。將此等複絲平織成 1 / 1 平織布，其中經紗及緯紗均屬同類型

五、發明說明 (58)

之複絲。在 80℃ 含有氫氧化鈉 (1 克 / 升) 及 Matsumoto Yushi 公司之 Actinol R-100 (0.5 克 / 升) 之水溶液中處理布 30 分鐘。改質之 PVA 自此布洗掉後，所得之布料有柔軟及舒適的手感。實施例 43 及 45 之布以分散性染料染色；實施例 44 及 47 者則以甕染料染色；而實施例 46 以陽離子染料染色。此等布料均染色良好，具有優美的色調。

實施例 48 至 52

在不同的擠壓機中分別熔融及揉捏實施例 27 所得之改質 PVA 及實施例 43 至 47 所用之任一種熱塑性聚合物，導致抽絲頭組件，使得改質之 PVA 為島成分，而其他熱塑性聚合物為海成分，經由雙成抽絲頭抽絲，而以 800 米 / 分鐘之速度引起。如此得 1 / 1 海島雙成分纖維，其中島數為 16。利用普通的棍在板上纖維拉伸機依拉伸比 3 拉伸。如此拉伸之複絲的全構造為 75 丹尼 / 24 條絲。抽絲頭組件溫度及拉伸溫度同實施例 27 及實施例 38, 40, 41 及 42。將複絲針織成管形布。在 90℃ 熱水中處理，以移除 PVA 成分。如此加工所得之管形布有前所未有之緊密手感。構成布之每條纖維的截面像蓮花根之輪廓，而無島成分。

實施例 53 至 57

在同一台擠壓機依 1 / 1 比例引入實施例 27 之改質 PVA 及實施例 38 至 42 所用任一項之熱塑性聚合物，將所得聚合物熔融體導入抽絲頭組件，經噴絲嘴抽出混紡之絲，以 800 米 / 分鐘之引取速度捲取。仿實施例 48 至 52 將混

五、發明說明 (59)

紡絲針織成管形布，並除去改質PVA。構成如此加工之布的纖維原纖維化，所有的布料均有像絲一樣的柔軟手感。

實施例 58

使實施例 27 所製之拉伸纖維（單絲之細度為 4 丹尼）用折皺器處理呈波浪形，並切成長度 51 毫米之短纖維。以鞣式梳理機梳理此短纖，以針沖機纏繞成不織布。將此布浸入 95℃ 熱水中 1 小時。去除改質之 PVA。如此得片狀的聚乳酸布。其物性列於表 7。

表 7

	萃取性	手感	重量 (克 / 米 ²)	斷裂長度 (仟米)
實施例 58	○ ○	○ ○	151.3	2.6
對照例 11	○ ○	×	148.3	1.2
對照例 12	○ ○	—	—	—
實施例 59	○ ○	○ ○	70.8	3.4

萃取性：

○ ○：很好，○：良

手感：

○ ○：很好，○：良，×：不好

五、發明說明 (60)

對照例 11

按照實施例 58 之方法製造不織布，但採用對照例 9 所製之雙成分纖維。使不織布在 90℃ 甲苯中做萃取處理（見表 7）。

對照例 12

按照實施例 58 之方法製造不織布，但採用對照例 10 所製之雙成分纖維。使不織布在 98℃ 氫氧化鈉（40 克 / 升）溶液中做萃取處理。在此處理中，不僅改質之聚對酞酸乙撐酯而且聚乳酸均在所用的萃取劑中溶解及分解，而無法獲得所欲之聚乳酸不織布（見表 7）。

實施例 59

在不同的擠壓機中分別熔融及揉捏實施例 27 所製之 PVA 及聚乳酸（D 型含量 1%，熔點 170℃），引入在 240℃ 加熱之抽絲頭組件，將改質 PVA 及聚乳酸抽成 11 層之雙成纖維（改質 PVA / 聚乳酸 1 / 2，含 6 層聚乳酸及 5 層改質之 PVA）。抽絲時，依 800 米 / 分鐘之引取速度捲取纖維。在 150℃ 之熱風爐中依拉伸比 3 拉伸比未拉伸之纖維，並切成 5 毫米長度之短纖維。將短纖維放入水中攪拌分散之。所得分散液以 80 目造紙之不銹鋼金屬網製成片材。以 80 仟克 / 厘米² 之流率的水流處理所得片材，於構成片材之雙成分纖維鬆開並糾纏之。其次浸於 95℃ 之熱水中 1 小時，溶掉改質之 PVA。所得之片材强度高，且具有柔軟舒適的手感（見表 7）。

實施例 60

五、發明說明 (⁶¹)

在 250℃ 熔融擠壓機熔融及揉捏實施例 1 所製之改質 PVA；將所得聚合物熔融流引入熔吹模頭，以齒輪泵計量擠出，經含一串的噴絲孔（直徑 0.3 毫米，每兩孔相距 0.75 毫米）之熔吹噴絲嘴抽絲，同時用 250℃ 之熱風吹向剛由噴絲嘴噴出之絲；用片材輸送器收集所得之聚合物纖維而形成重量為 50 克 / 米² 之熔吹不織布。在此製程中，經噴絲孔之聚物流速為 0.2 米 / 分鐘、孔，熱風流速為 0.15 標準狀況米³ / 分鐘·厘米寬度，噴絲嘴和片材輸送器之距離 15 厘米。

正在熔吹系統噴絲嘴之下方有第二組吹風裝置，依 1 米³ / 分鐘·厘米寬度之流度向熔吹纖維流吹著 15℃ 之冷風。

如此所製之熔吹不織布的纖維直徑為 9.6 微米，透氣率為 140 立方厘米 / 平方厘米·秒。放入 5℃ 之冰水中時會溶解而喪失原形。若放入 50℃ 熱水中，亦會溶解而喪失原形。

熔吹纖維之條件，不織布之狀況，不織布在 98℃ 水中之崩解性，以及不織布整體評估均列於表 8 中。

不織布之物性列於表 9 中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 · 訂 · 條

五、發明說明 (b>)

表 8

	製造不織布之條件			評估			
	熔吹溫度°C	第一組吹風之流速(標準狀況米 ³ 分鐘·厘米)	模頭與收集器間之距離(厘米)	熔吹纖維之狀況	不織布狀況	不織布在98°C熱水中之崩解性	整體評估
實施例60	250	0.15	15	很好	很好	溶解	很好
實施例61	230	0.15	20	很好	良	溶解	良
實施例62	250	0.15	15	良	良	溶解	良
實施例63	230	0.1	20	良	良	溶解	良
實施例64	250	0.15	15	很好	良	溶解	很好
實施例65	240	0.15	20	很好	良	溶解	良
實施例66	220	0.15	20	很好	良	溶解	良
實施例67	220	0.15	20	良	良	溶解	良
實施例68	210	0.1	15	良	良但略粗	溶解	良
實施例69	210	0.15	30	良	良但有些布會粘	溶解	良
實施例70	260	0.1	15	良	良	溶解	良
實施例71	210	0.15	20	良	良	溶解	良
實施例72	230	0.08	20	良	良但有些布會粘	溶解	良

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂

五、發明說明 (b)

表 8 (續)

	製造不織布之條件			評估			
	熔吹溫度 ^{°C}	第一組吹風之流速(標準狀況米 ³ 分鐘·厘米)	模頭與收集器間之距離(厘米)	熔吹纖維之狀況	不織布狀況	不織布在98°C熱水中之崩解性	整體評估
對照例 13	260	0.15	15	不好	聚合物之熔融粘度太高，無法形成不織布	-	不好
對照例 14	190	0.15	15	不好	許多纖維網相粘	-	不好
對照例 15	250	0.15	15	不好	樹脂狀粒分散於短時間(約5分鐘內)	-	不好
對照例 16	250	0.15	15	不好	聚合物熱解，無法抽絲	-	不好
對照例 17	260 260	0.15	15	不好	約在5分鐘之短時間內有許多脈動	-	不好

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (64)

實施例 6.1 至 7.2

按照實施例 6.0 之方法製造 PVA 熔吹不織布，但以表 1 之 PVA 代替實施例 1 之 PVA，而且如表 8 所示地變化熔吹溫度。熔吹纖維之狀況，不織布狀況，不織布之分離性及不織布之整體評估列於表 8 中。

實施例 7.3

使實施例 6.0 所製之 PVA 熔吹不織布利用金屬壓花棍及金屬平棍加熱進行壓花，其中壓花棍具圓形在花面積比 20%。在此製程中，壓花棍及平棍之表面溫度為 100°C，直線壓力為 35 仟克 / 厘米，而線速為 5 米 / 分鐘。

不織布之物性列於表 9 中。壓花之不織布強度有提升，此乃由於構成壓花不織布之纖維更緊密的固定在一起，而日纖維脫落之頻率可減少之故。

實施例 7.4 至 7.8

使實施例 6.0 所製之 PVA 熔吹不織布之一表面接觸具 5 米 / 分鐘之表面速度旋轉之金屬平棍，然後使另一表面接觸在前述條件下之相同棍。如此使布料做熱處理。熱處理時，不織布之兩面各和旋轉中的棍接觸約 8 秒。

為澄清布在水中之崩解性是會隨著熱處理溫度變化而變，使熱處理溫度在某些點做改變，並取出處理溫度有變化之不織布試樣。分析試樣的結構，物性及水中崩解性，所得數據列於表 9 及 10 中。要試水中崩解性時，使熱處理過之不織布試樣浸入 50°C 熱水中，分析其重量殘留率及外觀，所得之數據列於表 10 中。

五、發明說明(65)

熱處理過之不織布試樣均在水中膨脹，但高溫熱處理者重量殘留率較高。具體而言，在180℃或200℃高溫熱處理過之試樣的重量殘留率為99%或更高，其外觀改變較少。另一方面，實施例74至76之熱處理過之不織布試樣在50℃熱水中充分膨脹，而因構成布之纖維分解故外觀呈薄膜狀，而喪失原貌。

實施例74之熱處理不織布試樣浸於50℃熱水中後，仍有31%的重量殘留率。但膨脹太大，構成布之纖維幾乎完全喪失原貌。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明()

表 9

	壓花 溫度 (°C)	熱處理		重量 (克/ 米 ²)	厚度 (毫米)	斷裂點強度 (仟克/5厘 米) 縱向×橫向	伸長率 (%) 縱向 ×橫向	抗撕強度 (克) 縱向× 橫向	透氣率 立方厘米 /平方厘 米·秒
		溫度 (°C)	次 數						
實施例60	-	-	-	49.5	0.475	0.26×0.52	12×83	- × -	140
實施例73	100	-	-	53.2	0.461	2.66×1.78	89×100	660×520	145
實施例74	-	80	1	48.4	0.462	0.22×0.48	5×81	- × -	147
實施例75	-	100	1	48	0.454	0.24×0.52	4×92	- × -	151
實施例76	-	140	1	47	0.448	0.30×0.50	5×84	- × -	153
實施例77	-	180	1	46.2	0.461	0.39×0.44	5×66	- × -	162
實施例78	-	200	1	44.4	0.441	0.76×0.58	5×52	- × -	169
實施例79	-	200	5	44.7	0.437	0.74×0.48	6×43	- × -	158
實施例80	120	180	1	44.9	0.422	1.59×1.16	40×60	280×250	125
實施例81	120	200	1	45.3	0.462	1.59×1.00	26×45	240×270	124

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂

五、發明說明 (67)

表 10

	水中崩解性		浸入水 50℃ 水中後	
	5℃	98℃	殘留重量' (%)	外觀
實施例 60	溶解	溶解	0	膜狀
實施例 74	膨脹	溶解	31	膜狀
實施例 75	膨脹	溶解	30	膜狀
實施例 76	膨脹	溶解	41	膜狀
實施例 77	膨脹	溶解	99	未變
實施例 78	膨脹	溶解	100	未變
實施例 79	膨脹	溶解	100	未變
實施例 80	膨脹	溶解	100	未變
實施例 81	膨脹	溶解	100	未變

五、發明說明 (68)

實施例 79

本例說明延長熱處理之效果，採用10克串聯之熱處理輥，仿照實施例98處理不織布。使不織布之兩面以如此組合之10支熱處理輥處理，每面各處理五次，每次8秒。如此處理過之不織布的外觀，物性及水中崩解性列於表9及10中。

實施例 80

本例為提昇在水中膨脹之不織布的強度。使實施例77中熱處理過之PVA熔吹不織布用金屬壓花輥(具圓形壓花面積比20%)金屬平輥加熱壓花。在壓花步驟中，壓花輥及平輥之表面溫度均為120℃，接觸壓力為35仟克/厘米，線速為5米/分鐘。

實施例 81

使PVA熔吹不織布先按照實施例78之方法熱處理，然後按照實施例80之方法壓花。

分析實施例79至81加工所得之不織布的外觀，物性，水中崩解性、浸於50℃熱水後之重量保持率及外觀。所得數據列於表9及10中。

結果顯示實施例80及81有壓花的不織布強度及伸長率均高於未壓花者。

對照例 13及 14

按照實施例60之方法製造PVA熔吹不織布，但以表1所示的對照例1及2之PVA代替實施例60所用的PVA，並在表8所示的熔吹溫度加工成PVA布。纖維抽絲性，所

五、發明說明 (69)

得不織布狀況，不織布在水中崩解性及不織布之整體評估列於表 8 中。

在對照例 13 中，260℃之熔吹溫度接近 PVA 之熔點，而日在該溫度之聚合物熔融體的熔融粘度太高。因此熔吹溫度提升到 270℃。在此高溫下，熔融聚合物之表觀熔融粘度下降，但聚合物分解及凝膠。在此條件下，纖維抽絲性差。

在對照例 14 中，所形成的不織布和收集網相粘，而不能捲取。此乃因為聚合物 PVA 之結晶度下降之故。

對照例 15

按照實施例 60 之方法嚐試製造 PVA 不織布。但欲抽絲之 PVA 先以甲醇洗四次，又以甲醇 / 水 = 90 / 10 之混合溶液洗三次，以降低聚合物 PVA 中鈉離子含量至 0.0001 份重量，然後將聚合物抽成纖維。此纖維加工成不織布後，有許多樹脂狀顆粒粘分散在布的整個表面，此布不易捲取。因熔融聚合物粘度太高，故抽絲時會凝膠。

對照例 16

按照實施例 60 之方法嚐試熔吹 PVA 成布。但欲抽絲之聚合物 PVA 不用甲醇洗，故其納含量為 1.4 份重量。抽絲時，聚合物熱解，其熔融體不能安定的形成纖維。

對照例 17

按照實施例 60 之方法製備超細 PVA 纖維之不織布，但用表 1 中對照例 5 之 PVA 代替實施例 60 所用之 PVA，亦按照表 8 所示之熔吹溫度操作。纖維抽絲性及所製不織布之

五、發明說明(70)

性質列於表 8 中。

實施例 82

在 240℃ 之擠壓機中熔融及揉捏實施例 1 所製之 PVA，將所得聚合物熔融流導入抽絲頭，並由孔徑 0.25 毫米之 24 孔噴絲嘴抽絲。將以 20℃ 冷風冷卻之抽絲導致圓形熔吹裝置，其中在吹氣時纖維被打細，並以實質為 3500 米 / 分鐘之速度引取。以移動的收集輸送帶收集沈積所得之鬆散纖維而形成長纖網。使此網通過在 200℃ 加熱的壓花輥及平輥，線壓為 20 仟克 / 厘米，於是在熱及壓力下壓製成不織布。如此得有壓花的長纖不織布，重量為 30 克 / 米²，其中單絲細度為 4 丹尼。

放入 65℃ 熱水後，不織布會溶解而喪失其原貌。

雖然本發明以具體的實施例做詳細的說明，但行家可做各種變化及修改仍不脫離本發明之精義及範圍。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 · 訂

91. 1. 22 修正
年 月 日
補充

A5
B5

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

熱塑性聚乙烯醇纖維及其製法

本發明提供熔融抽絲而得之纖維，其中含至少一成分為水溶性聚乙烯醇；亦提供製造含此纖維之結構的方法。熱塑性聚乙烯醇纖維包含至少一成分為水溶性聚乙烯醇，其中含0.1至25%莫耳的C₁₋₄ α-烯烴單元及/或乙烯醚單元，位於3個連續乙烯醇單元鏈(三元組)中央之乙烯醇單元的羥基佔乙烯醇單元的70至99.9%莫耳，而羧酸及內酯環含量為0.02至0.15%莫耳，熔點T_m在160℃至230℃之間，鹼金屬離子含量為每100份重量之聚乙烯醇中有0.0003至1份重量(以鈉離子計算)。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱: THERMOPLASTIC POLYVINYL ALCOHOL FIBERS)
AND METHOD FOR PRODUCING THEM

Provided are melt-spun fibers comprising, as at least one component, a water-soluble polyvinyl alcohol, and a method for producing fibrous structures comprising the fibers. The thermoplastic polyvinyl alcohol fibers comprise, as at least one component, a water-soluble polyvinyl alcohol containing from 0.1 to 25 mol% of C1-4 α -olefin units and/or vinyl ether units, having a molar fraction, based on vinyl alcohol units, of a hydroxyl group of vinyl alcohol unit located at the center of 3 successive vinyl alcohol unit chain in terms of triad expression of being from 70 to 99.9 mol% , having a carboxylic acid and lactone ring content of from 0.02 to 0.15 mol%, and having a melting point falling between 160°C and 230°C, and contain from 0.0003 to 1 part by weight, relative to 100 parts by weight of the polyvinyl alcohol therein and in terms of sodium ion, of an alkali metal ion.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

91.1.22 修正
年 月 日
補充

六、申請專利範圍

第 88121770 號「熱塑性聚乙烯醇纖維及其製法」專利案
(91 年 1 月 22 日修正)

六申請專利範圍：

1. 一種熱塑性聚乙烯醇纖維，含至少一成分為水溶性聚乙烯醇，其中含 0.1 至 25% 莫耳 C₁₋₄ α-烯烴單元及／或乙烯醚單元，位於 3 個連續聚乙烯醇單元鏈(三元組)中央之聚乙烯醇單元的羥基佔全部聚乙烯醇單元之 70 至 99.9% 莫耳，而羧酸及內酯環含量為 0.02 至 0.15 % 莫耳，熔點(T_m)在 160°C 至 230°C 之間，且每 100 份聚乙烯醇有 0.0003 至 1 份的鹼金屬離子(以鈉離子表示)。
2. 如申請專利範圍第 1 項之熱塑性聚乙烯醇纖維，其為一種多成分纖維，包含具鹼金屬離子之水溶性聚乙烯醇及熔點不高於 270°C 之其他熱塑性聚合物。
3. 如申請專利範圍第 1 項之熱塑性聚乙烯醇纖維，其中聚乙烯醇為乙烯醇單元含量 4 至 15% 莫耳之改質聚乙烯醇。
4. 如申請專利範圍第 3 項之熱塑性聚乙烯醇纖維，其中聚乙烯醇含助塑劑。
5. 如申請專利範圍第 4 項之熱塑性聚乙烯醇纖維，其中助塑劑為多元醇衍生物。
6. 如申請專利範圍第 5 項之熱塑性聚乙烯醇纖維，其中多元醇衍生物為山梨糖醇-環氧烷加合物。

六、申請專利範圍

7. 一種製造熱塑性聚乙烯醇纖維之方法，包括熔融抽絲水溶性之聚乙烯醇(PVA)，該聚乙烯醇含 0.1 至 25% 莫耳 C_{1-4} α -烯烴單元及 / 或 乙 烯 醚 單 元，在 3 個連續乙 烯 醇 單 元 鏈 (三 元 組) 中 央 之 乙 烯 醇 單 元 的 羥 基 佔 乙 烯 醇 單 元 之 70 至 99.9% 莫 耳，而 羧 酸 及 內 酯 環 含 量 為 0.02 至 0.15% 莫 耳，熔 點 (T_m) 在 160°C 至 230°C 之 間，其 每 100 份 重 量 聚 乙 烯 醇 中 鹼 金 屬 離 子 含 量 為 0.0003 至 1 份 重 量 (以 鈉 離 子 計 算)；其 中 噴 絲 嘴 溫 度 在 T_m 至 $T_m+80^{\circ}\text{C}$ ，剪 切 速 率 為 1,000 至 25,000 秒⁻¹，牽 伸 率 為 10 至 500。
8. 一種纖維結構，包括至少一成分為申請專利範圍第 1 或 2 項之聚乙烯醇纖維。
9. 如申請專利範圍第 8 項之纖維結構，包括熱塑性聚乙烯醇纖維及不溶於水或水溶性低於聚乙烯醇纖維之其他纖維。
10. 如申請專利範圍第 8 或 9 項之纖維結構，其係呈紗、不織布或針織布之形成者。
11. 一種製造纖維結構之方法，包括用水加工申請專利範圍第 9 項之纖維結構以去除構成纖維之聚乙烯醇。
12. 一種不織布，其纖維包含至少一成分為改質之聚乙烯醇該聚乙烯醇含 0.1 至 25% 莫耳 C_{1-4} α -烯烴單元及 / 或 乙 烯 醚 單 元，位 於 3 個 連 續 乙 烯 醇 單 元 鏈 (三 元 組) 中 央 之 乙 烯 醇 單 元 的 羥 基 佔 乙 烯 醇 單 元 之 66 至

六、申請專利範圍

- 99.9% 莫耳，而羧酸及內酯環含量為 0.02 至 0.15% 莫耳，熔點 (T_m) 在 160°C 至 230°C 之間，每 100 份重量聚乙烯醇含 0.0003 至 1 份重量的鹼金屬離子 (以鈉離子計算)。
13. 如申請專利範圍第 12 項之不織布，其由多成分纖維組成，該多成分纖維包含具鹼金屬離子之改質聚乙烯醇，及某些熔點不高於 270°C 之其他熱塑性聚合物。
 14. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之不織布，其為一種噴絲相粘而成之不織布。
 15. 如申請專利範圍第 12 或 13 項之不織布，其為一種熔吹不織布。
 16. 如申請專利範圍第 12 項之不織布，其中改質之聚乙烯醇含 4 至 15% 莫耳的乙烯單元。