



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101638829 B

(45) 授权公告日 2011. 01. 05

(21) 申请号 200910149130. 0

(22) 申请日 2000. 06. 19

(30) 优先权数据

99-172414 1999. 06. 18 JP

99-205838 1999. 07. 21 JP

99-205836 1999. 07. 21 JP

99-210370 1999. 07. 26 JP

99-216585 1999. 07. 30 JP

99-259914 1999. 09. 14 JP

99-264727 1999. 09. 20 JP

99-273086 1999. 09. 27 JP

00-609 2000. 01. 06 JP

(62) 分案原申请数据

00809110. 2 2000. 06. 19

(73) 专利权人 东丽株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 梶山宏史 上田秀夫 吉田广治

小椋东一

(74) 专利代理机构 北京尚诚知识产权代理有限公司 11322

代理人 龙淳

(51) Int. Cl.

D04H 3/00 (2006. 01)

D01F 8/14 (2006. 01)

D01D 5/34 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1239523 A, 1999. 12. 22, 全文.

JP 特开平 9-316310 A, 1997. 12. 09, 全文.

JP 特开平 10-287735 A, 1998. 10. 27, 全文.

审查员 张亮

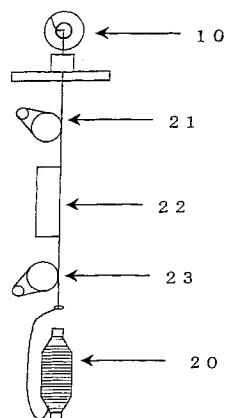
权利要求书 1 页 说明书 49 页 附图 2 页

(54) 发明名称

聚乳酸长纤维无纺布

(57) 摘要

本发明涉及一种聚乳酸长纤维无纺布, 该无纺布是以聚乳酸为主体, 具有芯鞘结构的长纤维无纺布, 其特征在于, (a) 其芯成分是直链状的、相对粘度为 2.5 ~ 3.5、锡含量在 30ppm 以下、L- 异构体在 98 摩尔%以上的聚乳酸; (b) 其芯鞘比例以面积比计, 为芯: 鞘= 1 : 1 ~ 5 : 1; (c) 其鞘成分是比较芯成分的熔点低的聚乳酸, 或者是聚乳酸和比聚乳酸熔点低的其它生物降解性聚合物的掺混物。本发明提供了效率优异、物性优异、没有实用问题的由聚乳酸构成的纤维制品及其制造方法。



1. 一种聚乳酸长纤维无纺布,该无纺布是以聚乳酸为主体,具有芯鞘结构的长纤维无纺布,其特征在于,芯鞘比例以面积比计,为芯:鞘=1:1~5:1;鞘成分是比较芯成分的熔点低的聚乳酸,或者是聚乳酸和比聚乳酸熔点低的其它生物降解性聚合物的掺混物。

2. 一种聚乳酸长纤维无纺布,该无纺布是以聚乳酸为主体,具有芯鞘结构的长纤维无纺布,其特征在于,(a) 芯成分是直链状的、相对粘度为2.5~3.5,锡含量在30ppm以下,L-异构体在98摩尔%以上的聚乳酸;(b) 鞘成分是直链状的、相对粘度为2.5~3.5、锡含量在30ppm以下、L-异构体在96摩尔%以下的聚乳酸,且芯鞘比例以面积比为芯:鞘=1:1~5:1。

3. 一种聚乳酸长纤维无纺布,该无纺布是以聚乳酸为主体,具有芯鞘结构的长纤维无纺布,其特征在于,(a) 芯成分是直链状的、相对粘度为2.5~3.5,锡含量在30ppm以下,L-异构体在98摩尔%以上的聚乳酸;(b) 鞘成分是直链状的、相对粘度为2.5~3.5、锡含量在30ppm以下、L-异构体在98摩尔%以上的聚乳酸与聚合物的掺混物,该聚合物是通过尿烷键而使由1,4-丁二醇和琥珀酸合成的聚丁二酸丁二醇酯聚合物高分子量化的,聚乳酸的重量比为50~90重量%,且芯鞘比例以面积比为芯:鞘=1:1~5:1。

4. 如权利要求1~3任一项所述的聚乳酸长纤维无纺布,其特征在于,其平均纤度为1~15dtex,单位面积的重量为10~200g/m²,纵向的拉伸强度在30N以上。

聚乳酸长纤维无纺布

[0001] 本申请是 2000 年 6 月 19 日提出的申请号为 00809110.2 (PCT/JP00/04000)、发明名称为《聚乳酸树脂和由其构成的纤维制品及纤维制品的制造方法》的分案申请

技术领域

[0002] 本发明涉及主要由聚乳酸构成的树脂、以此树脂为原料的纤维制品,以及该纤维制品的制造方法。

背景技术

[0003] 现在最广泛使用的纤维材料是以聚对苯二甲酸乙二醇酯为代表的聚酯、以尼龙 6、尼龙 66 为代表的聚酰胺等合成树脂。

[0004] 合成树脂虽然具有能够大批量廉价制造的优点,然而在废弃方法方面却存在着问题。也就是说,由上述合成树脂制造的纤维在自然的环境下几乎不能分解,但如果焚烧又担心产生很高的燃烧热。

[0005] 在这样的背景下,作为具有生物降解性的合成树脂,聚己酸内酯和聚乳酸等可以用于纤维用途的建议被提了出来。这些树脂确实具有优异的生物降解性,但与过去广泛使用的聚对苯二甲酸乙二醇酯、尼龙等非降解性合成树脂相比,实用性较低,问题很多。

[0006] 比如,在制造工序(如纺丝、牵伸、加捻(false twisting)等加工时)中的工序通过性差,得到的纤维制品与过去的合成纤维相比,在强度、伸长率等物性方面也差等等的问题。

[0007] 本发明人严格地对聚乳酸的物性进行了研究,发明了特别适合于纤维制品用的聚乳酸树脂。另外,通过使用具有特定物性的聚乳酸,发明了效率优良、物性优异的聚乳酸纤维制品及其制造方法。本发明的目的在于提供效率优异、纤维的物性优异,且没有实用问题的由聚乳酸制造的纤维制品及其制造方法。

发明内容

[0008] 上述目的通过如下聚乳酸树脂和主要由这些聚乳酸树脂为原料的纤维制品来实现,一种聚乳酸树脂主要是由聚乳酸构成的树脂,其特征在于它是直链状的,L 异构体占 95 摩尔%以上,锡(Sn)的含量在 30ppm 以下,单体含量在 0.5 重量%以下,相对粘度(η_{rel})为 2.7 ~ 3.9;另一种聚乳酸树脂主要是由聚乳酸构成的树脂,其特征在于它是直链状的,L 异构体占 95 摩尔%以上,锡(Sn)的含量在 30ppm 以下,单体含量在 0.5 重量%以下,重均分子量(Mw)为 120,000 ~ 220,000,且数均分子量(Mn)为 60,000 ~ 110,000。

具体实施方式

[0009] <聚乳酸树脂>

[0010] 首先说明本发明的聚乳酸树脂和纤维以及它们的制造方法。

[0011] 本发明的聚乳酸树脂,(1) 主要由聚乳酸构成的树脂,其特征在于它是直链状的,

L 异构体占 95 摩尔%以上,锡的含量在 30ppm 以下,单体含量在 0.5 重量%以下, η_{rel} 为 2.7 ~ 3.9。

[0012] (2) 主要由聚乳酸构成的树脂,其特征在于它是直链状的,L 异构体占 95 摩尔%以上,锡的含量在 30ppm 以下,单体含量在 0.5 重量%以下, M_w 为 120,000 ~ 220,000,且 M_n 为 60,000 ~ 110,000。本发明的聚乳酸树脂及其制造方法具有如下的构成要素。

[0013] (3) 聚乳酸纤维,其特征在于,其由上述 (1) 或 (2) 所述的聚乳酸树脂构成。

[0014] (4) 聚乳酸纤维的制造方法,其特征在于,在制造聚乳酸纤维时,使用 (1) 或 (2) 所述的聚乳酸,将其熔融纺丝。

[0015] 在本发明中使用的聚乳酸具有直链状的结构。即,几乎不具有分支结构的化合物。在过去的提案中,以改良熔融粘度和聚合度为目的,在进行聚乳酸的聚合时要加入少量的分支剂。但是,本发明人等已经确认,在制造聚乳酸纤维时,与通常的聚酯纤维相比,原料树脂的分支结构对纺丝的效率有负面的影响。这就是说,即使有微量分支结构存在,也会使聚乳酸纺丝时的效率恶化,使得到的纤维的拉伸强度变弱。

[0016] 为了排除分支结构,最好在聚合物原料中不使用能够生成分支结构的 3 元和 4 元的醇类和羧酸等。在由于其它任何原因而要使用具有此种结构的成分时,重要的是将其量限制在对纺丝效率不产生影响的必要的最小限度。

[0017] 在本发明中使用的聚乳酸以 L- 乳酸、D- 乳酸,或者作为乳酸二聚体的 L- 丙交酯、D- 丙交酯或内消旋丙交酯为原料,但重要的是 L- 异构体的比例要占 95 摩尔%以上。如果 D- 异构体的含量过多则成为非结晶结构,那么在纺丝、牵伸工序中就不能发生定向结晶,得到的纤维的物性就差。特别是拉伸强度明显下降,另外在沸水中的收缩率也过大,实际上不能使用。

[0018] 在本发明中使用的聚乳酸,在其聚合物中的锡含量必须低于 30ppm,优选低于 20ppm。锡系催化剂是作为聚乳酸的聚合催化剂使用的,如果含量超过 30ppm,在纺丝时就会发生解聚,使喷丝嘴过滤压力迅速升高,显著降低了纺丝的效率。

[0019] 为了降低锡的含量,在聚合时使用的量要少,如果用适当的液体洗净聚合物切片也是很好的。

[0020] 本发明使用的聚乳酸,其单体含量低于 0.5 重量%,优选低于 0.3 重量%,特别优选低于 0.2 重量%。在本发明中所谓的单体,是用在后面介绍的 GPC 分析计算出的分子量在 1,000 以下的成分。如果单体含量超过 0.5 重量%,效率明显下降。这被认为是由于这些单体成分会发生热分解,从而降低了聚乳酸的耐热性。

[0021] 为了降低聚乳酸中的单体含量,在聚合反应结束时,要将反应罐抽真空,以除去未反应的单体,用适当的液体洗净聚合切片,或者进行固相聚合等。

[0022] 本发明使用的聚乳酸,其重均分子量 M_w 优选为 120,000 ~ 220,000,数均分子量 M_n 优选为 60,000 ~ 110,000。如果处于此分子量范围内,就能够获得优异的纺丝性能和充分的拉伸强度,而在此范围以外,在纺丝时分子量的降低严重,不能得到充分的拉伸强度。

[0023] 在本发明中使用的聚乳酸,其相对粘度 (η_{rel}) 为 2.7 ~ 3.9。如果低于此范围,聚合物的耐热性恶化,不能得到充分的拉伸强度,反之,如果高于此范围,则必须提高纺丝温度,纺丝时的热老化就严重。

[0024] 相对粘度因纺丝而降低的程度要较低才好,比如在多纤维丝的情况下,粘度降低

率优选低于 7%，低于 7% 时，在纺丝时聚合物几乎不分解，由于在纺丝时不会发生断丝，使得纺丝性能优良，在牵伸工序中，拉伸强度就会特别强。

[0025] 在实际生产中，所制造的丝的拉伸强度优选在 3.5cN/dtex 以上。

[0026] 作为本发明的聚乳酸纤维，具体可以举出多纤维丝、短纤维、热压粘合丝 (spun-bond)、单丝、扁平纱等。

[0027] 制造本发明纤维的方法是现有公知的熔融纺丝法。

[0028] 如果使用本发明的树脂制造聚乳酸纤维，就能够得到效率和纤维物性都优异的生物降解性纤维。即，耐热性优异，不会发生因热老化而造成的纺丝性能下降，喷丝嘴的使用寿命足够长，不会发生断丝，特别是没有起毛现象，得到的聚乳酸纤维的强度、伸长率、沸水收缩率等都能够与聚酯、尼龙纤维并驾齐驱。

[0029] 下面通过实施例具体说明本发明。首先介绍聚合物物性的分析方法。

[0030] < 分子量 > < 单体含量 >

[0031] 将试样溶解于氯仿使得浓度达到 10mg/mL。以氯仿为溶剂，用 Waters LC model I plus 进行 GPC 分析，测定 Mw 和 Mn。检出器使用 RI，分子量标准物用聚苯乙烯。

[0032] 另外，由分子量低于 1,000 成分的比例计算出聚合物中的单体含量。

[0033] < 相对粘度 η_{rel} >

[0034] 在苯酚 / 四氯乙烷 = 60/40 (质量比) 的混合溶剂中将试样溶解，浓度为 1g/dL，在 20℃ 下用乌氏粘度计测定相对粘度。

[0035] < Sn 含量 >

[0036] 将 0.5g 的试样用硫酸 / 硝酸进行湿式灰化，用水稀释为 50mL 的试样溶液。用精工电子制作所的 ICP 发射光谱分析装置 SRS 1500VR 进行测定。

[0037] < 热稳定性 >

[0038] 用精工电子制作所的 TG/DTA220U 测定聚合物重量减少 5% 时的温度，作为 TG(5%)。

[0039] 按照如下的方式评价、测定纺丝效率和纤维的物性。

[0040] (纺丝性能评价①)

[0041] 用熔融纺丝的方法连续 7 天进行纺丝，对纺丝时发生断丝的频率，按以下 3 段 (A ~ C) 为基准进行评价。

[0042] A : 断丝次数为 0 次 / 7 日

[0043] B : 断丝次数为 1 ~ 2 次 / 7 日

[0044] C : 断丝次数为 3 次以上 / 7 日

[0045] (纺丝性能评价②)

[0046] 在连续 7 天进行纺丝的工序中，由于过滤压力升高而必须更换喷丝嘴的情况下，用天数评价此喷丝嘴的寿命。

[0047] (纺丝性能评价③)

[0048] 在牵伸工序中，以断丝发生的频率，分三段进行评价 (A ~ C)。

[0049] A : 断丝次数为 0 次 / 7 日

[0050] B : 断丝次数为 1 ~ 2 次 / 7 日

[0051] C : 断丝次数为 3 次以上 / 7 日

[0052] (强度、伸长率的测定)

[0053] 使用岛津制作所制造的拉伸试验机,试样长 20cm,以 20cm/分钟的速度进行拉伸试验,把断裂强度作为拉伸强度,把断裂伸长率作为伸长率。

[0054] (沸水收缩率)

[0055] 在初始值 50cm 的试样上挂上 200mg 的砝码,浸入沸水中 15 分钟,在 5 分钟风干后,用如下公式求出沸水收缩率。

[0056] 沸水收缩率(%) = (初始试样长 - 收缩后试样长) / 初始试样长 × 100

[0057] (起毛)

[0058] 把卷曲的丝展开,将起毛的情况按如下两段(○,×)进行评价。

[0059] ○:不起毛

[0060] ×:可见起毛

[0061] (丝的生产性)

[0062] 考察纺丝评价①~③和发生起毛的情况,把丝的生产性按如下 3 段的基准进行综合评价。

[0063] A:非常好

[0064] B:良好

[0065] C:不良

[0066] (纺丝时的粘度降低率)

[0067] 测定从纺丝喷嘴出来的丝的相对粘度(η_{rel}),用如下的公式求出 粘度降低率,在本实施例中的熔融聚合物的停留时间大约为 10 分钟。

[0068] 纺丝时粘度降低率(%) = {(聚合物的相对粘度 - 长丝的相对粘度) / 聚合物的相对粘度} × 100

[0069] [聚合物的聚合]

[0070] 用 L-丙交酯和 D-丙交酯作为原料,以辛酸锡作为聚合催化剂,以确定的方法进行聚乳酸的聚合。为了进行比较,加入 0.1 摩尔%的偏苯三酸作为交联剂进行聚合(比较例 10)。得到的聚合物在 135℃ 下进行固相聚合,力图降低残存的单体含量,但有一部分为了进行比较不进行固相聚合。

[0071] [纺丝]

[0072] 纺丝的方法是从具有孔径 0.25mm,孔数 24 的纺丝喷嘴挤出,以通常的长丝的方式进行纺丝,然后牵伸,得到 84dtex/24f 的长丝,连续 7 天进行纺丝,评价纺丝性、喷丝嘴寿命、牵伸时起毛的情况等。

[0073] 实施例 1-1 ~ 1-2, 比较例 1-1 ~ 1-5

[0074] 表 1-1 是改变聚合物中锡含量时纺丝性、喷丝嘴寿命和牵伸时起毛情况的结果以及丝的质量的结果。

[0075] 对于比较例 1-1 ~ 1-3,因锡含量(残留催化剂含量)特别高,故纺丝时发生解聚,纺丝时粘度降低率极大,纺丝极其困难,喷丝嘴寿命短至 1 天,在牵伸工序中粘度降低率也大,故起毛极多,得到的丝的强度极弱在 2.6cN/dtex 以下,不能在实际生产中使用。

[0076] 比较例 1-4 的纺丝粘度降低率改善到 17.6%,但由于锡含量仍然高,故喷丝嘴寿命只有 3 天,牵伸时发生起毛的情况有了若干改善,丝的实际拉伸强度还没达到 3.5cN/

dtex 以上,故还不能在实际生产中使用。

[0077] 比较例 1-5 的纺丝粘度降低率改善到 12.3%,喷丝嘴寿命延长到 6 天,并且丝的实际拉伸强度达到了 3.5cN/dtex 以上,但由于锡含量仍高达 35ppm,故牵伸时起毛情况的改善并不充分。

[0078] 实施例 1-1 和 1-2 的锡含量在 50ppm 以下,纺丝时的粘度降低率减少到 5.0,喷丝嘴寿命和牵伸时发生的起毛情况都很好,得到的长丝的拉伸强度达到 4.0cN/dtex 以上的好结果。特别是因为纺丝时粘度降低率达到 7% 以下,故纺丝时聚合物的分解少,不发生断丝,纺丝性能良好,在牵伸工序中拉伸强度很高。

[0079] 表 1-1

[0080]

	比较例					实施例	
No.1-	1	2	3	4	5	1	2
锡含量 (ppm)	824	412	82	62	35	26	17
聚合物 相对粘度 η_{rel}	2.96	2.95	2.97	2.94	3.00	2.93	2.98
单体含量 (重量%)	0.26	0.23	0.25	0.24	0.26	0.26	0.25
分支结构	无	无	无	无	无	无	无
L-异构体 (摩尔%)	96.4	97.0	96.6	95.5	97.1	97.8	96.4
纺丝温度 (°C)	230	230	230	230	230	230	230
纺丝粘度 降低率(%)	73.6	64.3	52.3	17.6	12.3	5.0	3.6
纺丝性①	C	C	C	C~B	B	A	A
纺丝性②	1	1	1	3	6	≥ 7	≥ 7
纺丝性③	C	C	C	C~B	B	A	A
起毛	×	×	×	○	×~○	○	○
长丝生产率	C	C	C	C~B	B	A	A
拉伸强度 (cN/dtex)	1.78	1.87	2.23	3.14	3.76	4.38	4.53
伸长率 (%)	26.3	27.3	28.3	28.6	30.3	29.3	28.6
沸水收缩率 (%)	13.4	15.6	14.6	15.3	11.6	11.2	10.5

[0081] 实施例 1-3 ~ 1-5、比较例 1-6 ~ 1-9

[0082] 表 1-2 和表 1-3 是改变聚合物中单体含量时的纺丝性、喷丝嘴寿命、牵伸时起毛情

况等结果和丝的质量等结果。

[0083] 对于比较例 1-6 ~ 1-8, 由于聚合物中单体含量高, 纺丝时发生热分解, 纺丝时的聚合物粘度降低率高, 纺丝极其困难, 喷丝嘴寿命也仅有一天, 牵伸工序中起毛的现象很多, 得到的长丝强度弱不到 3.5cN/dtex, 不能在实际中使用。

[0084] 比较例 1-9 的单体含量仍高, 由于喷丝嘴寿命仅仅 5 天, 故也无法在实际中使用。

[0085] 实施例 1-3 ~ 1-5, 单体含量在 0.5 重量%以下, 在纺丝时能够抑制热分解, 故纺丝时的粘度降低率改善到 5%以下, 纺丝性、喷丝嘴寿命、牵伸时起毛情况都很好, 得到的长丝的拉伸强度大于 4.0cN/dtex, 结果很好。

[0086] 表 1-2

[0087]

	比较例			
No.1-	6	7	8	9
单体含量 (重量%)	10.2	5.76	3.46	0.98
聚合物相对粘度 η_{rel}	2.96	2.89	2.92	3.02
分支结构	无	无	无	无
锡含量 (ppm)	18	19	18	17
L-异构体 (摩尔%)	95.4	96.0	95.6	96.5
纺丝温度 (°C)	230	230	230	230
纺丝粘度降低率(%)	25	20	15	10
纺丝性①	C	C	C	B
纺丝性②	1	1	2	5
纺丝性③	C	C	C	B
起毛	×	×	×	×~○
长丝生产率	C	C	C	C~B
拉伸强度(cN/dtex)	2.67	2.75	3.29	3.25
伸长率 (%)	26.8	26.4	27.9	28.9
沸水收缩率 (%)	12.4	14.6	13.2	12.3

[0088] 表 1-3

[0089]

	实施例		
No.1-	3	4	5
单体含量 (重量%)	0.47	0.26	0.15
聚合物相对粘度 η_{rel}	2.96	2.98	3.02
分支结构	无	无	无
锡含量 (ppm)	19	21	16
L-异构体 (摩尔%)	96.8	98.4	98.4
纺丝温度 (°C)	230	230	230
纺丝粘度降低率(%)	5	2	1.5
纺丝性①	A	A	A
纺丝性②	≥ 7	≥ 7	≥ 7
纺丝性③	A	A	A
起毛	○	○	○
长丝生产率	A	A	A
拉伸强度(cN/dtex)	4.33	4.58	4.68
伸长率 (%)	30.3	29.6	30.6
沸水收缩率 (%)	10.2	10.9	9.8

[0090] 实施例 1-6 ~ 1-7, 比较例 1-10 ~ 1-14

[0091] 表 1-4 和表 1-5 是锡含量在 30ppm 以下, 单体含量 0.5% 以下时, 改变 L- 异构体的比例、有 / 无分支结构, 改变聚合物分子量和相对粘度时纺丝的结果。

[0092] 实施例 1-6 和比较例 1-10 是除了有 / 无分支结构以外, 具有大体相同的物性的聚合物, 但有分支结构的比较例 1-10 的纺丝性稍差, 牵伸时可见起毛发生, 得到的丝的拉伸强度也比无分支结构的差, 未达到 3.5cN/dtex, 不能实际使用。

[0093] 而 L- 异构体的比例不到 95 摩尔% 的表 5 的比较例 1-14, 由于 L- 异构体的比例低, 在纺丝时和牵伸时都不发生定向结晶, 拉伸强度不到 3.5cN/dtex 较弱, 沸水收缩率达 30% 以上, 在通常的织造和编织加工时的尺寸稳定性差, 不能作为实际使用的长丝。

[0094] 比较例 1-11, 由于分子量和相对粘度都低, 纺丝性和牵伸性差, 拉伸强度不到 3.5cN/dtex 较弱。与此相反, 比较例 1-12 和 1-13, 由于分子量和相对粘度都比较高, 必须提高纺丝温度, 纺丝温度的提高使纺丝时的粘度降低率大到 15% 以上, 纺丝性和牵伸性都差, 牵伸时发现起毛等问题使得不能在实际生产中使用。

[0095] 表 1-4

[0096]

	实施例	
No.1-	6	7
分支结构	无	无
L-异构体 (摩尔%)	98.7	96.0
聚合物相对粘度 η_{rel}	3.02	3.68
分子量 (Mw)	14.6×10^4	19.5×10^4
分子量 (Mn)	7.2×10^4	9.4×10^4
锡含量 (ppm)	18	17
单体含量 (重量%)	0.27	0.27
纺丝温度 (°C)	230	230
纺丝粘度降低率(%)	3	4
纺丝性①	A	A
纺丝性②	≥ 7	≥ 7
纺丝性③	A	A
起毛	○	○
长丝生产率	A	A
拉伸强度(cN/dtex)	4.43	4.38
伸长率 (%)	30.3	30.8
沸水收缩率 (%)	9.8	14.8

[0097] 表 1-5

[0098]

	比较例				
No.1-	10	11	12	13	14
分支结构	有	无	无	有	无
L-异构体 (摩尔%)	99.0	96.4	97.0	98.7	92.6
聚合物相对粘度 η_{rel}	3.04	2.58	4.02	4.03	3.02
分子量 (Mw)	14.8×10^4	10.2×10^4	23.8×10^4	24.0×10^4	14.5×10^4
分子量 (Mn)	7.6×10^4	5.4×10^4	12.1×10^4	12.4×10^4	7.1×10^4

[0099]

锡含量 (ppm)	19	18	20	18	21
单体含量 (重量%)	0.26	0.26	0.25	0.24	0.27
纺丝温度 (°C)	230	230	245	245	230
纺丝粘度 降低率(%)	6	8	15	20	3
纺丝性①	B	B	C	C	A
纺丝性②	4	4	5	3	≥7
纺丝性③	B	C	C	C	B
起毛	×	×	×	×	×
长丝生产率	C	B	C	C	B
拉伸强度 (cN/dtex)	3.51	3.37	3.55	3.41	2.67
伸长率 (%)	29.6	28.7	30.2	29.8	30.3
沸水收缩率 (%)	10.2	10.1	9.7	10.2	30.5

[0100] < 多纤维丝 >

[0101] 在下面说明本发明的多纤维丝。

[0102] 本发明的多纤维丝,将以下的两点作为发明构成要素。(5) 以特征为直链状, L- 异构体在 98 摩尔%以上,锡含量在 30ppm 以下,单体含量在 0.5 重量%以下,相对粘度为 2.7 ~ 3.9 的聚乳酸树脂构成的多纤维丝;(6) 以特征为为直链状, L- 异构体在 98 摩尔%以上,锡含量在 30ppm 以下,单体含量在 0.5 重量%以下, M_w : 120,000 ~ 220,000, M_n : 60,000 ~ 110,000 的聚乳酸树脂构成的多纤维丝。

[0103] 再有,作为 (5) 和 (6) 的优选实施方案,举出以下两个例子。(7) 拉伸强度 3.9cN/dtex 以上,沸水收缩率 12% 以下,双折射率 (Δn) 在 0.025 以上,热应力峰值温度在 85°C 以上的多纤维丝。(8) 惰性 (inert) 在 3.0 以下,沸水收缩率在 12% 以下的如 (5) 所述的聚乳酸多纤维丝。

[0104] 再有,作为本发明多纤维丝的制造方法,举出如下两个例子。(9) 聚乳酸多纤维丝的制造方法,其特征在于,在制造聚乳酸多纤维丝时,使用如 (5) 或 (6) 所述的聚乳酸,在 3000m/ 分钟以上、4500m/ 分钟以下的速度纺丝以后,在牵伸温度 100°C ~ 125°C 下牵伸 1.3 倍以上,在 125°C ~ 150°C 的温度下热定型;(10) 聚乳酸多纤维丝的制造方法,其特征在于,在制造聚乳酸多纤维丝时,以权利要求 5 所述的聚乳酸树脂为原料,在滚筒加热器 (1) 和滚筒加热器 (2) 之间牵伸后,在滚筒加热器 (2) 上进行热定型的牵伸。

[0105] 现有的聚乳酸系生物降解性纤维,采用在 3000m/ 分钟以下的低速纺丝后,进行牵伸工序的传统制造纤维的方法。比如,特开平 7-216646 号公报、特开平 7-133569 号公报都提供了将在 1000m/ 分钟以下纺出的未牵伸聚乳酸纤维卷绕,经牵伸工序中得到取向纤维的方法,但有必要与聚乙二醇进行共聚。

[0106] 但是,即使是这些方法也很难改进制造工序的效率,无法得到物性、效率与以现有的(非生物降解性)合成树脂为原料的纤维相匹敌的纤维。

[0107] 本发明人等仔细地研究了作为纤维原料的聚乳酸的物性,通过使用具有特定物性的聚乳酸,经过对纺丝和牵伸工序的研究,提供了在强度、伸长率、沸水收缩率等物理性方面能与聚酯纤维、尼龙纤维相当,而编织、染整等后序加工性能也可以和聚酯纤维、尼龙纤维媲美的聚乳酸多纤维丝的制造方法。

[0108] 本发明使用的聚乳酸具有直链状的结构。也就是说几乎不具有分支的结构。在现有的提案中,以改良熔融粘度和聚合度为目的而在聚乳酸聚合工艺中要加入少量的分支剂。但是,本发明人等已经证实,在制造聚乳酸纤维时,与通常的聚酯纤维相比,原料树脂的分支结构对纺丝效率更具有负面的影响。也就是说即使分支结构少量存在的聚乳酸,与没有分支结构的相比,其拉伸强度要低。

[0109] 为了消除分支结构,最好在聚合物的原料中完全不使用含有可以生成分支结构的3元、4元醇或羧酸等。以任何其它的理由而使用具有该结构的成分时,重要的是将其量限制在对纺丝时的断丝等纺丝效率不产生影响的必要的最小限度。

[0110] 在本发明中使用的聚乳酸是L-乳酸、D-乳酸或者作为乳酸二聚体的L-丙交酯和D-丙交酯,重要的是L-异构体的比例要达到98摩尔%以上。因为如果D-异构体的比例增加,就会形成非晶结构,在纺丝、牵伸等工序中就不会发生取向结晶,得到的纤维的物性就很差。特别是拉伸强度明显下降,另一方面,沸水收缩率过大,在实际上是不能使用的。

[0111] 本发明使用的乳酸,其聚合物中的锡含量必须在30ppm以下,优选在20ppm以下。锡系催化剂是作为聚乳酸的聚合催化剂使用的,如果存在量超过30ppm,纺丝时就会发生解聚,喷丝嘴的过滤压力在短时间内会上升,纺丝效率明显下降。

[0112] 为了减少锡的含量,聚合时使用的量要少,切片最好用适当的液体洗净。

[0113] 在本发明中使用的聚乳酸,其单体含量在0.5重量%以下,优选在0.3重量%以下,特别优选在0.2重量%以下。在本发明中所谓的单体,是用GPC测试计算出分子量小于1,000的成分。如果单体含量超过0.5重量%,在纺丝、牵伸工序中由于发生断丝等使效率降低。这被认为是由于这些单体成分受热会分解,而使聚乳酸的耐热性下降。

[0114] 为了降低聚乳酸中的单体含量,在聚合反应结束时,要将反应罐抽真空,以除去未反应的单体,用适当的液体洗净聚合切片,使用固相聚合等等的方法。

[0115] 在本发明中使用的聚乳酸,其重均分子量 M_w 优选为120,000~220,000,特别优选为130000~160000,而数均分子量 M_n 优选为60,000~110,000,特别优选为70,000~90,000。在这个分子量的范围内,能够获得优异的纺丝性能和充分的拉伸强度,而在此范围以外,则纺丝时分子量下降严重,不能得到充分的拉伸强度。

[0116] 在本发明中使用的聚乳酸,其相对粘度为2.7~3.9。如低于此范围则聚合物的耐热性变差,不能得到充分的拉伸强度,反之,如果相对粘度高于该范围,则必须提高纺丝温度,纺丝时的热老化严重。优选为2.9~3.3。

[0117] 多纤维丝的相对粘度因纺丝而下降得越少越好,比如在多纤维丝的情况下,相对聚合物的粘度降低率优选在7%以下。在7%以下时,纺丝时聚合物几乎不发生分解,由于在纺丝时也不会断丝,故纺丝性能良好,在牵伸工序中的拉伸强度也特别强。

[0118] 本发明的多纤维丝,其拉伸强度优选为4.0cN/dtex以上。当拉伸强度在4.0cN/

dtex 以上时,在进行各种加工时不会发生断丝,另外在拉伸强度为 4.0cN/dtex 时,双折射率需要在 0.030 以上。

[0119] 多纤维丝的热应力峰值温度,在常压染色时为了防止染色疲劳 (fatigue),优选在 85℃ 以上,特别优选在 90℃ 以上,当热应力峰值温度在 85℃ 以上时,染色时的疲劳降低故较好。

[0120] 另外,在本发明的直链状的, L- 异构体在 98 摩尔%以上,锡含量在 30ppm 以下,单体含量在 0.5 重量%以下,由相对粘度 2.7 ~ 3.9 的聚乳酸树脂制成的多纤维丝中,惰性优选为 3% 以下。当惰性在 3% 以下时,染色时几乎没有色斑,因此是优选的,更优选在 1% 以下。

[0121] 下面详细叙述涉及多纤维丝制造方法的本发明。在本发明中,其特征在于,在 3,000 ~ 5,000m/ 分钟的纺丝速度下纺丝以后,在 100 ~ 125℃ 的牵伸温度下进行 1.3 倍的牵伸,然后在 125 ~ 150℃ 下进行热定型。

[0122] 当纺丝速度达不到 3,000m/ 分钟时,取向结晶不充分,在 110℃ 以上的牵伸温度经常发生断丝,效率极差。而超过 4,500m/ 分钟时,会发生丝的摇摆,冷却斑等操作稳定性差的现象。

[0123] 在牵伸温度不到 110℃ 时,不会进行取向结晶,会发生断丝、牵伸斑等。而超过 125℃ 时,牵伸温度过高会发生牵伸时断丝的现象。

[0124] 当牵伸倍数不到 1.3 倍以上时,丝的拉伸强度很低,不到 4.1cN/dtex,在织造时会发生断丝多等加工工序中的问题。如果牵伸倍数在 1.3 倍以上,就能够调整伸长率,能够用于各种加工。从得到的多纤维丝的强度和伸长率的平衡来考虑,牵伸倍数优选为 1.3 ~ 1.8,更优选为 1.5 ~ 1.7。

[0125] 热定型温度,如果不到 125℃ 时,由于热定型温度低,故沸水收缩率就高,后加工的收缩大而不能使用。如果超过 150℃,由于靠近聚乳酸纤维的熔点而发生断丝。考虑到长丝的生产率等因素,热定型温度优选为 135 ~ 150℃。

[0126] 下面说明本发明的聚乳酸多纤维丝的制造方法。

[0127] 该发明是一种聚乳酸多纤维丝的制造方法,其特征在于,将具有上述特定组成和物性的聚乳酸树脂经熔融纺丝后,在滚筒加热器 (1) 和滚筒加热器 (2) 之间牵伸,然后在滚筒加热器 (2) 上面热定型。其大致情况如在图 1 上所示。

[0128] 与此相对,现有常用的牵伸方法如图 2 所示。将未牵伸的丝 10 在滚筒加热器 (21) 和冷滚 (23) 之间牵伸,在板式加热器 (22) 上热定型,经过冷滚得到卷起的牵伸丝 20。

[0129] 在本发明的制造方法中,滚筒加热器 (1) 的温度为了多纤维丝取向和结晶优选为 100 ~ 125℃。

[0130] 本发明的多纤维丝牵伸时的热定型有必要在滚筒加热器 (2) 上进行。通过使用滚筒加热器,可以将牵伸点固定在滚筒加热器 (1) 的正下方,能够防止细微丝的纤度斑。

[0131] 细微丝的纤度斑,相对于多纤维丝的直径,优选在 $\pm 10\%$ 的范围。更优选在 7% 以下。在此范围内,在染色时不会发现染色斑,可以进行良好的染色。

[0132] 考虑得到的纤维的沸水收缩率值,滚筒加热器 (2) 的热定型温度优选在 125 ~ 150℃。另外考虑到长丝的生产率等,优选在 135 ~ 150℃。

[0133] (实施例)

[0134] 下面通过实施例具体说明本发明。

[0135] 首先叙述各种物性的测定方法和评价方法,在下面没有叙述的物性的测定和评价方法,按照前面所述的方法进行。

[0136] (双折射率)

[0137] 双折射率 Δn 在浸渍液中使用 α -溴代萘(α -bromonaphthaline),用 Berek 补偿法测定。

[0138] (热应力)

[0139] 用钟纺工程制造的型号为 KE-2S 的热应力测定装置进行测定。

[0140] (染色后疲劳)

[0141] 用多纤维丝制造筒编的试样,用分散染料进行常压染色,染色后试样的疲劳情况按如下的 3 种情况(A ~ C) 进行综合评价。

[0142] A:非常好(完全没有疲劳)

[0143] B:良好

[0144] C:不良(有很大的疲劳不能作为商品使用)

[0145] (惰性)

[0146] 使用 Zelbeger-Uster(株)制造的 Uster-Tester 4,在测定速度 50m/ 分钟,捻数 5000rpm 下测量惰性(U%)。

[0147] (丝的纤度斑)

[0148] 使用 Zelbeger-Uster(株)制造的 Uster-Tester 4,测定在速度 50m/ 分钟,捻数 5000rpm 下得到的多纤维丝的直径的斑点为正负百分之几。

[0149] (染色性)

[0150] 用牵伸后的长丝试织成织物,用分散染料进行常压染色,然后按染色斑、尺寸稳定性、疵点等按两个等级(○、×)对染色性进行评价。

[0151] ○:染色性良好

[0152] ×:染色性不良

[0153] [聚合物的聚合]

[0154] 以 L-丙交酯和 D-丙交酯为原料,以辛酸锡为聚合催化剂,按照确定的方法进行聚乳酸的聚合。为了进行比较,还加入 0.1 摩尔%作为交联剂的偏苯三酸进行聚合。得到的聚合物在 135℃ 下进行固相聚合,以降低残留的单体含量,但为了进行比较将一部分不进行固相聚合。

[0155] 实施例 2-1 ~ 2-2,比较例 2-1 ~ 2-5

[0156] 表 2-1 是在纺丝速度为 3800m/ 分钟时,对改变锡含量的聚合物进行纺丝时对纺丝性①、②和喷丝嘴寿命的评价结果。

[0157] 对于比较例 2-1 ~ 2-3,由于锡含量(残留催化剂含量)特别高,在纺丝时会发生解聚,纺丝时的粘度降低率极大,纺丝极其困难,喷丝嘴寿命短至 1 天,实际上不能使用。

[0158] 比较例 2-4 将纺丝时的粘度降低率改进到 17.6%,可是由于锡含量仍高,故喷丝嘴寿命只有 3 天,在实际生产中没法使用。

[0159] 比较例 2-5 将纺丝时的粘度降低率改进到 12.3%,喷丝嘴寿命延长到 6 天,可是由于锡含量仍高达 35ppm,喷丝嘴寿命不能达到 7 天以上。实施例 2-1、2-2 的锡含量在 50ppm

以下,故纺丝时的粘度降低率低至 5.0,纺丝性良好,喷丝嘴寿命也足够长。

[0160]

表 2-1

	实施例		比较例				
	1	2	1	2	3	4	5
No.2-							
锡含量 (ppm)	26	17	824	412	82	62	35
聚合物相对粘度 (η_{rel})	2.93	2.98	2.96	2.95	2.97	2.94	3.00
单体含量 (重量%)	0.26	0.25	0.26	0.23	0.25	0.24	0.26
Mw	12.5×10^4	13.9×10^4	13.9×10^4	13.9×10^4	13.7×10^4	13.5×10^4	14.4×10^4
Mn	6.6×10^4	6.9×10^4	6.8×10^4	6.7×10^4	6.9×10^4	6.6×10^4	7.0×10^4
分支结构	无	无	无	无	无	无	无
L-异构体 (摩尔%)	97.8	96.4	96.4	97.0	96.6	95.5	97.1
纺丝温度(°C)	230	230	230	230	230	230	230
纺丝粘度降低率 (%)	5.0	3.6	73.6	64.3	52.3	17.6	12.3
纺丝速度 (m/分钟)	3800	3800	3800	3800	3800	3800	3800
纺丝性①	A	A	C	C	C	C~B	B
纺丝性②	≥ 7	≥ 7	1	1	1	3	6

[0161] 实施例 2-3 ~ 2-5、比较例 2-6 ~ 2-9

[0162] 表 2-2 是在纺丝速度 3500m/ 分钟卷取时,改变聚合物中的单体含量对纺丝性、喷丝嘴寿命影响的结果。

[0163] 比较例 2-6 ~ 2-8,由于聚合物中的单体含量特别高,纺丝时会发生热分解,纺丝时的聚合物粘度降低率很大,极难纺丝,喷丝嘴寿命仅为 1 天,实际上无法使用。

[0164] 比较例 2-9 的单体含量仍然高,由于喷丝嘴寿命只有 5 天,实际上无法使用。

[0165] 实施例 2-3 ~ 2-5,单体含量在 0.5 重量%以下,由于能够抑制纺丝时的热分解,纺丝时粘度降低率改进到 0.5%以下,纺丝性、喷丝嘴寿命和牵伸时起毛的现象都非常良好。

[0166]

表 2-2

	实施例				比较例			
	3	4	5		6	7	8	9
No.2-单体含量(重量%)	0.46	0.26	0.15		10.2	5.76	3.46	0.98
聚合物相对粘度(η_{rel})	2.97	2.96	2.56		2.96	2.89	2.92	3.02
分支结构	无	无	无		无	无	无	无
锡含量(ppm)	19	21	16		18	19	18	17
L-异构体(摩尔%)	96.8	98.4	98.4		95.4	96.0	95.6	96.5
Mw	13.8×10^4	14.0×10^4	14.4×10^4		13.9×10^4	13.7×10^4	12.5×10^4	14.4×10^4
Mn	6.8×10^4	6.9×10^4	7.0×10^4		6.7×10^4	6.9×10^4	6.6×10^4	7.0×10^4
纺丝温度(°C)	230	230	230		230	230	230	230
纺丝速度(m/分钟)	3500	3500	3500		3500	3500	3500	3500
纺丝粘度降低率(%)	5	2	1.5		25	20	15	10
纺丝性①	A	A	A		C	C	C	B
纺丝性②	≥ 7	≥ 7	≥ 7		1	1	2	5

[0167] 实施例 2-6 ~ 2-7, 比较例 2-10 ~ 2-14

[0168] 表 2-3、2-4 是当锡含量在 30ppm 以下, 单体含量在 0.5 重量%以下时, 改变 L- 异

构体比例、有 / 无分支结构、聚合物分子量、相对粘度时,当纺丝速度和牵伸条件一定时对多纤维丝生产率和多纤维丝物性影响的结果。

[0169] 实施例 2-6、比较例 2-10 是除了有 / 无分支结构以外具有大致相同物性的聚合物,有分支结构的比较例 10,纺丝性能稍差,牵伸时可以看到发生起毛现象,得到的丝的拉伸强度比无分支结构的差,不到 3.5cN/dtex,由于热应力峰值的温度在 85 以下,染色时的疲劳大,不能在实际中使用。

[0170] 表 4 的比较例 14,其 L- 异构体比例不到 95 摩尔%,由于 L- 异构体比例下降,在纺丝、牵伸时不能进行取向结晶,拉伸强度差,不到 3.5cN/dtex,沸水收缩率达 30% 以上,在进行通常的编织加工时尺寸稳定性差,作为多纤维丝实际上不能使用。

[0171] 比较例 11,由于分子量和相对粘度都低,故纺丝、牵伸性能差,拉伸强度差,不到 3.5cN/dtex。反之,比较例 12 和 13,由于分子量和相对粘度都高,必须提高纺丝温度,由于提高了纺丝温度,纺丝时的粘度降低率高达 15% 以上,纺丝性、牵伸性恶化,在牵伸时有起毛现象发生等问题,在实际生产中不能使用。

[0172] 表 2-3

[0173]

No.2-	实施例	
	6	7
单体含量(重量%)	0.27	0.27
聚合物相对粘度(η_{rel})	3.02	3.68
分支结构	无	无
锡含量(ppm)	18	17
L-异构体比例(摩尔%)	98.7	96.0
Mw	14.6×10^4	19.5×10^4
Mn	7.2×10^4	9.4×10^4
纺丝温度(°C)	230	230
纺丝时粘度降低率(%)	3	4
纺丝速度(m/分钟)	3500	3500
纺丝性①	A	A
纺丝性②	≥ 7	≥ 7
牵伸温度(°C)	110	110
牵伸倍数	1.70	1.70
定型温度(°C)	145	145
纺丝性③	A	A
起毛	○	○
长丝的生产率	A	A
拉伸强度(cN/dtex)	4.43	4.38
伸长率(%)	30.3	30.8
沸水收缩率(%)	9.8	14.8
双折射率 Δn	0.0350	0.0367
峰值热应力温度(°C)	90	91
染色后疲劳	A	A

[0174] 表 2-4

[0175]

	比较例				
No.2-	10	11	12	13	14
单体含量 (重量%)	0.26	0.26	0.25	0.24	0.27
聚合物相对粘度 (η_{rel})	3.04	2.58	4.02	4.03	3.02
分支结构	有	无	无	有	无
锡含量 (ppm)	19	18	20	18	21
L-异构体比例 (摩尔%)	99.0	96.4	97.0	98.7	92.6
Mw	14.8×10^4	10.2×10^4	23.8×10^4	24.0×10^4	14.5×10^4
Mn	7.6×10^4	5.4×10^4	12.1×10^4	12.4×10^4	7.1×10^4
纺丝温度 (°C)	230	230	245	245	230
纺丝时粘度降低率 (%)	6	8	15	20	3
纺丝速度 (m/分钟)	3500	3500	3500	3500	3500
纺丝性①	B	B	C	C	A
纺丝性②	4	4	5	3	≥ 7
牵伸温度 (°C)	110	110	110	110	110
牵伸倍数	1.70	1.70	1.70	1.70	1.70
定型温度 (°C)	145	145	145	145	145
纺丝性③	B	C	C	C	B
起毛	×	×	×	×	×
长丝的生产率	C	B	C	C	B
拉伸强度 (cN/dtex)	3.51	3.37	3.55	3.41	2.67
伸长率 (%)	29.6	28.7	30.2	29.8	30.3
沸水收缩率 (%)	10.2	10.1	9.7	10.2	30.5
双折射率 Δn	0.0276	0.0265	0.0289	0.0266	0.0235
峰值热应力温度 (°C)	82	81	81	82	80
染色后疲劳	C	B	B	C	C

[0176] 实施例 2-8 ~ 2-10, 比较例 2-15 ~ 2-19

[0177] 表 2-5、2-6 是基于表 2-1 ~ 2-4 的结果将聚合物的物性改变成相对粘度为 3.09、L-异构体为 98.2 摩尔%、单体含量为 0.26 重量%、且不具有分支结构的聚乳酸聚合物的纺丝、牵伸条件时的纺丝效率和多纤维丝的物性的结果。

[0178] 实施例 2-8 是在与比较例 2-15 相同的条件下将所纺的丝改变牵伸倍数时的结果，但比较例 2-15 的牵伸倍数在 1.3 倍以下，其拉伸强度和双折射率都低，作为多纤维丝实际不能使用。

[0179] 比较例 2-16 是纺丝速度降到 2800m/ 分钟时的测试结果，在 2800m/ 分钟的卷取速度下，取向结晶不充分，不能够耐受牵伸温度，经常发生断丝，使得多纤维丝的生产率下降，不能实际使用。

[0180] 实施例 2-9 和比较例 2-17 是在相同的条件下卷取后，改变牵伸温度时的结果。比较例 2-17 的牵伸温度低，由于牵伸温度低于 100℃，牵伸温度不够可以看到断丝和产生起毛，得到的丝拉伸强度低，双折射率也低，不能实际使用。

[0181] 实施例 2-9 和比较例 2-17 是在相同条件下卷取后，改变定型温度时的结果。比较例 2-17 的定型温度低于 125℃，所以沸水收缩率高达 20% 以上，在染色等后工序中，尺寸稳定性差，不能实际使用。

[0182] 比较例 2-19 是纺丝速度超过 4500m/ 分钟时纺丝的结果，在纺丝速度为 5300m/ 分钟时，纺丝时的丝发生动摇，产生冷却斑，断丝增多，操作稳定性恶化，不能实际使用，而在纺丝速度为 5000m/ 分钟的实施例 2-10 中，在纺丝和牵伸时完全没有问题，得到的多纤维丝具有良好的物性。

[0183] 表 2-5

[0184]

	比较例		
No.2-	8	9	10
纺丝温度 (°C)	230	230	230
纺丝时粘度降低率 (%)	3	3	3
纺丝速度 (m/分钟)	3200	4000	4500
纺丝性①	A	A	A
纺丝性②	≥7	≥7	≥7
牵伸温度 (°C)	105	115	120
牵伸倍数	1.7	1.5	1.3
定型温度 (°C)	145	135	150
纺丝性③	A	A	A
起毛	○	○	○
长丝的生产率	A	A	A
拉伸强度 (cN/dtex)	4.32	4.45	4.50
伸长率 (%)	27.6	28.9	30.0
沸水收缩率 (%)	10.2	9.8	9.7
双折射率 Δn	0.0332	0.0386	0.0394
峰值热应力温度 (°C)	87	92	93
染色后疲劳	A	A	A

[0185] 表 2-6

[0186]

	比较例				
No.2-	15	16	17	18	19
纺丝温度 (°C)	230	230	230	230	230
纺丝时粘度降低率 (%)	3	3	3	3	3
纺丝速度 (m/分钟)	3200	2800	4000	4000	4800
纺丝性①	○	○	○	○	×
纺丝性②	≥7	≥7	≥7	≥7	≥7
牵伸温度 (°C)	105	105	90	105	120
牵伸倍数	1.2	1.9	1.5	1.5	1.3
定型温度 (°C)	150	150	150	115	150
纺丝性③	C	C	B	A	C
起毛	×	×	×	○	×
长丝的生产率	C	C	B	B	C
拉伸强度 (cN/dtex)	2.83	3.64	3.50	4.30	4.18
伸长率 (%)	35.0	27.6	27.4	28.6	25.4
沸水收缩率 (%)	15.0	11.7	10.5	20.7	9.8
双折射率 Δn	0.0251	0.0271	0.0281	0.0310	0.0364
峰值热应力温度 (°C)	78	81	79	83	90
染色后疲劳	C	B	B	C	B

[0187] 实施例 3-1 ~ 3-2, 比较例 3-1 ~ 3-8

[0188] 将各聚乳酸聚合物在确定的温度下熔融, 通过直径 0.3mm 的喷丝嘴纺丝, 以 3000m/ 分钟的速度卷取, 然后进行牵伸, 对得到的 84dtex/24f 多纤维丝进行染色性评价。

[0189] 比较例 3-1 和 3-2 是当残留锡含量和单体含量高时的结果。在残留锡含量和单体含量高时, 纺丝时的粘度降低多, 纺丝性不良, 在牵伸时会发生起毛, 在染色时会见到起球, 是不正常的。

[0190] 比较例 3-3, 由于聚合物的粘度和分子量 (M_w 、 M_n) 都低, 强度也低, 可以见到发生起毛, 染色性能不正常。比较例 3-4, 由于聚合物的粘度和分子量 (M_w 、 M_n) 都高, 必须提高纺丝温度, 因此纺丝时粘度降低多, 牵伸时见到起毛, 染色时发生起球不正常。

[0191] 比较例 3-5, 除了有无分支结构以外, 是具有和实施例 1 大致相同物性的聚合物, 但在具有分支结构的比较例 5 中, 牵伸时能见到起毛, 染色性能不好。

[0192] 比较例 3-7、3-8 和实施例 3-1、3-2 是用相同的聚合物, 在牵伸后用滚筒加热器和平板加热器进行热定型时的比较, 在使用平板加热器时, 长丝的牵伸点不固定, 即使改变定型温度也不能改善惰性和丝斑, 染色时发生染斑不正常, 而对于用滚筒加热器定型的长丝, 没有丝斑的问题, 能够得到良好的染色性能。

[0193] 表 3-1

[0194]

	比较例							
No.3-	1	2	3	4	5	6	7	8
锡含量(ppm)	62	18	16	15	19	21	16	16
聚合物相对粘度 η_{rel}	2.94	2.92	2.50	4.02	3.04	3.05	3.05	3.05
单体含量 (重量%)	0.24	1.02	0.25	0.24	0.26	0.27	0.24	0.24
$M_w/10^4$	13.5	14.4	10.0	23.8	14.8	14.5	14.8	14.8
$M_n/10^4$	6.6	7.0	5.0	12.1	7.6	7.1	7.6	7.6
分支结构	无	无	无	无	有	无	无	无
L-异构体(摩尔%)	95.5	98.2	97.6	97.0	99.0	92.6	98.6	98.6
纺丝温度 (°C)	230	230	230	245	230	230	230	230
纺丝粘度降低率 (%)	18	10	16	15	6	3	4	4
牵伸倍数	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7
滚筒加热器(1) (°C)	110	110	110	110	110	110	110	110
滚筒加热器(2) (°C)	135	135	135	135	135	135	—	
平板加热器 (°C)	—	—	—	—	—	—	135	115
拉伸强度 (cN/dtex)	2.65	3.34	2.83	3.55	3.51	2.67	4.52	4.55
伸长率 (%)	26.3	27.6	26.8	30.2	29.6	30.3	30.3	30.5
沸水收缩率 (%)	11.2	10.2	10.2	10.3	10.2	30.5	9.6	15.0
惰性 (U%)	1.78	1.23	1.83	1.82	1.54	1.56	3.80	2.50
丝斑 (%)	±6	±5	±5	±6	±5	±5	±15	±10
起毛	×	×	×	×	×	○	○	○
染色性	×	×	×	×	×	×	×	×

[0195] 表 3-2

[0196]

	实施例	
No.3-	1	2
锡含量(ppm)	16	16
聚合物相对粘度 η_{rel}	3.05	3.05
单体含量(重量%)	0.24	0.24
$M_w/10^4$	14.8	14.8
$M_n/10^4$	7.6	7.6
分支结构	无	无
L-异构体(摩尔%)	98.6	98.6
纺丝温度 (°C)	230	230
纺丝粘度降低率 (%)	4	4
牵伸倍数	1.7	1.7
滚筒加热器(1) (°C)	110	110
滚筒加热器(2) (°C)	135	150
平板加热器 (°C)	—	—
拉伸强度(cN/dtex)	4.54	4.57
伸长率 (%)	28.7	27.6
沸水收缩率 (%)	9.6	8.0
惰性 (U%)	1.20	1.19
丝斑 (%)	±5	±5
起毛	○	○
染色性	○	○

[0197] < 短纤维及其制造方法 >

[0198] 下面将详细叙述本发明所涉及的短纤维及其制造方法。

[0199] 过去,已经公开过由聚乳酸组合物制造的短纤维及其制造方法,但多数处于研究水平的技术,对于在工业中生产的条件则几乎没有涉及。

[0200] 但是,由比如聚乳酸组合物制造的纤维,其中也是对于短纤维的情况,讨论作为原料的聚乳酸的 L- 异构体、规定聚合物的聚合度、有关单体含量、催化剂、分子结构等,特别是有关短纤维的热收缩性等问题,无论在实际生产还是使用上都是极为重要的。

[0201] 在特开平 6-212511 号公报和特开平 7-11515 号公报上,公开了各种熔体流动指数 (MFR) 的聚 L- 乳酸的简单的纺丝和牵伸方法,以及显示出脂肪族聚酯熔融纺丝时聚合物的

粘度特性,但由于如上所述在实际生产时所必要的各种条件还不明确,现实的情况是在实际上还不能够得到能够耐实用的聚乳酸短纤维。

[0202] 本发明由于使用了具有特定物性的聚乳酸组合物,提供了生产率优良而且能够供实际使用的聚乳酸组合物的短纤维,特别详细地提供了具有良好热收缩性、拉伸强度和卷曲特性,并且具有加工稳定性的聚乳酸组合物短纤维及其制造方法。

[0203] 在本发明中的聚乳酸组合物是以 L- 乳酸、D- 乳酸或者作为乳酸二聚体的 L- 丙交酯和 D- 丙交酯,或者内消旋丙交酯为原料的,重要的是 L- 异构体的比例要占 95 摩尔%以上,优选占 98 摩尔%以上。这是因为如果 D- 异构体的比例增加则成为非晶体结构,在纺丝和牵伸时,不能发生取向结晶,得到的纤维的物性很差。特别是拉伸强度显著下降,而另一方面,热收缩率增大,不能在实际中使用。

[0204] 本发明的聚乳酸组合物,其相对粘度为 2.7 ~ 3.9。如低于此范围则聚合物的耐热性差,不能得到足够的拉伸强度,反之如果过高,必须提高纺丝温度,纺丝时的热老化增加。相对粘度的范围,优选在 2.9 ~ 3.6,更优选在 2.9 ~ 3.6。相对粘度在此范围以内,则纺丝时的热老化降低。

[0205] 纺丝时的相对粘度降低率是越低越好,优选在 7% 以下。在低于 7% 时,纺丝时聚合物几乎不分解,在纺丝时也不会发生断丝等现象,纺丝性能良好,在牵伸工序中的拉伸强度大。

[0206] 本发明的聚乳酸组合物,其重均分子量 M_w 优选为 120000 ~ 220000,其数均分子量 M_n 优选为 60000 ~ 110000。在此分子量范围内,能够得到优良的纺丝性能和足够的拉伸强度,而在此范围外的过低的分子量,则不能够得到目标拉伸强度。

[0207] 本发明的聚乳酸组合物,其单体含量在 0.5 重量%以下,优选在 0.3 重量%以下,特别优选在 0.2 重量%以下。在本发明中,所谓单体,是指由 GPC 分析计算出来的分子量小于 1000 的成分。如果单体含量超过 0.5 重量%,效率显著下降。这可以认为是由于单体成分被热分解而降低了聚乳酸组合物的耐热性。

[0208] 为了降低聚乳酸组合物中的单体含量,在聚合反应结束时,对反应罐抽真空,除去未反应的单体,或者用适当的液体洗净聚合切片,或者使用固相聚合等方法。

[0209] 在本发明的聚乳酸组合物中,聚合物中的锡含量必须在 30ppm 以下,优选在 20ppm 以下。锡系催化剂是作为聚乳酸组合物的聚合催化剂使用的,如果超过 30ppm,纺丝时要发生解聚,喷丝嘴的过滤压力在短时间内会上升,明显降低效率。

[0210] 为了降低锡含量,在聚合时使用的量要少,用适当的液体洗净切片较好。

[0211] 本发明的聚乳酸组合物,重要的是要具有直链状的聚合物结构。也就是说,几乎不具有分支结构。在过去的方案中,为了改善熔融粘度和聚合度,在聚乳酸组合物聚合的时候,要添加少量的分支剂。但是,本发明人等已经确认,在聚乳酸组合物中有分支结构的存在,与通常的合成纤维如聚酯纤维相比,会对纺丝的效率有负面的作用。也就是说,即使是微量分支结构存在的聚乳酸组合物,也会使纺丝时的效率恶化,比没有分支结构的纤维的拉伸强度低。

[0212] 为了排除分支结构,在聚合物的原料中最好不使用能够生成分支结构的 3 元和 4 元的醇类和羧酸等。即使因其它任何原因而要使用具有此种结构的成分时,重要的是将其量限制在对纺丝效率不产生影响的必要的最小限度。

[0213] 本发明使用的聚乳酸,其使聚合物的重量减少5%的温度TG(5%)优选在300℃以上,TG(5%)的温度越高越能够防止在纤维制造和纤维加工中发生热老化。

[0214] 在本发明的聚乳酸短纤维中,也能够使用聚乳酸以外的一般树脂成分作为原料,但在具有生物降解性的短纤维的情况下,优选使用脂肪族聚酯等具有生物降解性的树脂作为原料。

[0215] 本发明的聚乳酸组合物短纤维可以是将上述的聚乳酸组合物的聚合物用现有公知的方法熔融纺丝以后,在以下的条件下进行牵伸,然后进行机械卷曲加工、热处理、切断等工序而制造的。

[0216] 熔融纺丝的温度,优选是215~250℃,在215℃以上容易进行熔融挤出,而250℃以下能够抑制显著的分解,能够得到高强度的短纤维。

[0217] 熔融纺丝后的丝束,为了形成一定的取向结晶而冷却,以600~1200m/分钟的速度作为未牵伸的丝卷收在卷条筒上。不到600m/分钟时,丝束的张力不足,卷收困难,而超过1200m/分钟的高纺速,则难以收入卷条筒。优选在900~1100m/分钟。

[0218] 未牵伸的丝的牵伸温度为50~98℃、牵伸倍数为3.0~5.0,优选为3.5~4.5,分1段或两段以上进行牵伸。牵伸倍数不到3.0时,伸长率变大不能实用。而牵伸倍数超过5.0,则伸长率变小,增大了机械负荷同时降低了牵伸时的生产率。

[0219] 牵伸倍数的设定因纺丝速度和作为目的的短纤维的性能而不同,要求得到的纤维具有2.6cN/dtex以上的拉伸强度和80%以下的伸长率。

[0220] 热处理可以在卷曲加工前进行,也可以在卷曲加工后进行,因在120℃时热收缩率在5.0%以下,所以热处理温度为110~150℃,优选为120~140℃。

[0221] 本发明的聚乳酸组合物短纤维在120℃的热收缩率优选在5.0%以下,更优选在3.0%以下。如果在120℃的热收缩率在5.0%以下,那么在由纺织工序将所纺的丝加工为织物的情况下,难于发生热加工时和染色时布的收缩,由于抑制了织物感觉上的变化,就特别适合于实用。而经过干法或湿法工序,在纤维无纺布中使用时,则不拘泥于热定型温度都可以使用。

[0222] 本发明聚乳酸组合物短纤维的拉伸强度,优选在2.6cN/dtex以上,更优选在3.5cN/dtex以上。当拉伸强度在2.6cN/dtex以上时,在加工工序中不会产生麻烦,最终制品的强度足够在实用中不产生麻烦,所以是优选的。

[0223] 而伸长率,从实用的角度出发,优选在80%以下,更优选在60%以下。

[0224] 本发明的聚乳酸组合物短纤维的卷曲数优选为4~18个/25mm,更优选为6~15个/25mm。如果卷曲数超过4个/25mm,在梳理工序中难以发生不松纤的现象,而如果卷曲数不到18个/25mm,就会抑制粒结出现。

[0225] 由堵塞箱法获得卷曲的情况下,进入卷曲箱前的丝束预热到40~100℃,然后在0.2~1.4MPa的钳口压力和0.03~0.10MPa的送入压力下通过卷曲箱,这样就能够达到上述的卷曲数。

[0226] 卷曲前后的热处理,目标是使热收缩率达到5.0%以下,通常在120~140℃下进行。

[0227] 在干燥前或干燥后给予油剂,在最后的切割机处成为短纤维。这样得到的短纤维,生产率优异,具有可供实用的良好的热收缩性、拉伸强度、卷曲特性而且具有加工稳定性。

[0228] 通常的短纤维的单丝纤度为 0.6 ~ 22dtex。

[0229] 本发明的短纤维,用现有公知的纺织工序加工成织物,或者经过干法或湿法工序作为短纤维无纺布而使用。

[0230] (实施例)

[0231] 下面通过实施例具体说明本发明。

[0232] 首先介绍聚合物物性的分析方法和纤维物性的测定方法,如果下面没有说明,则按已经说明过的方法进行测定和评价。

[0233] <热收缩率(干热)的测定>

[0234] 将 25mm 的试样加上初始负荷 $1.8 \mu\text{N}/\text{dtex}$ 后测量初始长度(初始试样长),在用热风干燥机进行 $120^\circ\text{C} \times 15$ 分钟处理后,再测量长度(收缩后的试样长),按照下面的公式求出热收缩率。

[0235] 热收缩率(%) = (初始试样长 - 收缩后试样长) / 初始试样长 $\times 100$

[0236] 实施例 4-1

[0237] 以 L-丙交酯 98.7 摩尔%、D-丙交酯 1.3 摩尔%的加料比,以辛酸锡作为聚合催化剂,以确定的方法进行乳酸聚合。得到的聚合物的相对粘度为 3.02,分子量 M_w 为 146,000,分子量 M_n 为 72,000,单体含量 0.27 重量%,锡含量 18ppm,热稳定性 TG(5%) 为 318°C 。

[0238] 将上述的聚合物在 230°C 的纺丝温度下,从直径 0.27mm,具有 1420 个纺丝孔的喷丝嘴,以 715g/分钟的吐出量,以 1050m/分钟的纺丝速度进行熔融纺丝,以环状吹入空气进行冷却后,作为未牵伸丝卷在卷条筒上。纺丝时的粘度降低率为 3%,断丝是 0.73 次/吨。

[0239] 将这样的未牵伸丝在 40°C 下预热,然后在 85°C 下牵伸 3.96 倍,在张力下于 110°C 进行热处理,在牵伸时的滚筒卷绕次数是 0.24 次/吨。

[0240] 然后将此牵伸丝束一边用蒸汽加热到 85°C ,一边引入卷曲箱(钳压 0.25MPa,填塞压力 0.05MPa)进行卷曲。卷曲丝束在 130°C 的热风处理机中进行干燥和热处理,施加油剂后切割为长度 38mm 的段,就得到 1.1dtex 的短纤维。得到的短纤维在 120°C 下的热收缩率为 2.7%,拉伸强度在 $4.0\text{cN}/\text{dtex}$ 以上,伸长率为 45.4%,卷曲数为 10.6 个/25mm。这样的短纤维纺织性能良好,能够满足纺织丝的热性能和强度。这样的短纤维主要与棉花混纺。

[0241] 比较例 4-1

[0242] 以 L-丙交酯 99.0 摩尔%、D-丙交酯 1.0 摩尔%的加料比,加入以 0.1 摩尔%的偏苯三酸作为交联剂,以辛酸锡作为聚合催化剂,以确定的方法进行乳酸聚合。

[0243] 得到的聚合物的相对粘度为 3.04,分子量 M_w 为 148,000,分子量 M_n 为 76,000,单体含量为 0.26 重量%,锡含量为 19ppm,热稳定性 TG(5%) 为 315°C 。

[0244] 将上述聚合物用与实施例 1 相同的条件制造未牵伸丝,纺丝时的粘度降低率为 6%,但断丝为 2.43 次/吨,纺丝性能不良。

[0245] 然后将此未牵伸丝用与实施例 1 相同的条件进行牵伸。牵伸时滚筒卷绕为 1.21 次/吨,不够好。

[0246] 实施例 4-2

[0247] 以 L-丙交酯 97.8 摩尔%、D-丙交酯 2.2 摩尔%的加料比,以辛酸锡作为聚合催化剂,以确定的方法进行乳酸聚合。得到的聚合物的相对粘度为 2.93,分子量 M_w 为 125,000,分子量 M_n 为 66,000,单体含量 0.26 重量%,锡含量 26ppm,热稳定性 TG(5%) 为 317°C 。

[0248] 将上述的聚合物在 230℃ 的纺丝温度下,从直径 0.40mm,具有 820 个纺丝孔的喷丝嘴,以 800g/ 分钟的吐出量,以 950m/ 分钟的纺丝速度进行熔融纺丝,以环状吹入空气进行冷却后,作为未牵伸丝卷绕在卷条筒上。纺丝时的粘度降低率为 5%,断丝是 0.22 次 / 吨。

[0249] 将这样的未牵伸丝在 40℃ 下预热,然后在 82℃ 下牵伸 3.74 倍,在牵伸时的滚筒卷绕是 0.0 次 / 吨,是良好的。

[0250] 然后将此牵伸丝束一边用蒸汽加热到 85℃,一边引入卷曲箱(钳压 0.27MPa,堵塞压力 0.06MPa)进行卷曲。

[0251] 卷曲丝束在 135℃ 的热风处理机中进行干燥和热处理,施加油剂后切割为长 51mm 的具有 76mm 斜折长度的段,就得到 3.3dtex 的短纤维。得到的短纤维在 120℃ 的热收缩率为 1.7%,拉伸强度在 3.0cN/dtex 以上,伸长率为 58.4%,卷曲数为 10.9 个 /25mm。

[0252] 这样的短纤维和羊毛混纺,能够满足纺织丝的热性能和强度,染色温度能够与聚酯相当。

[0253] 而且,这样的短纤维经梳理、针刺和热处理也可以作为无纺布的原料。

[0254] 实施例 4-3

[0255] 以 L- 丙交酯 96.8 摩尔%、D- 丙交酯 3.2 摩尔%的加料比,以辛酸锡作为聚合催化剂,以确定的方法进行乳酸聚合。

[0256] 得到的聚合物的相对粘度为 2.96,重均分子量 Mw 为 138,000,数均分子量 Mn 为 8,000,单体含量 0.47 重量%,锡含量 19ppm,热稳定性 TG(5%) 为 302℃。

[0257] 将上述的聚合物在 228℃ 的纺丝温度下,从狭缝宽 0.15mm 的、具有 820 个双 C 纺丝孔的喷丝嘴,以 800g/ 分钟的吐出量,以 1000m/ 分钟的纺丝速度进行熔融纺丝,以环状吹入空气进行冷却后,作为未牵伸丝卷绕在卷条筒上。纺丝时的粘度降低率为 5%,断丝是 0.0 次 / 吨。

[0258] 将这样的未牵伸丝在 40℃ 下预热,然后在 82℃ 下牵伸 4.07 倍,在牵伸时的滚筒卷绕是 0.0 次 / 吨,是良好的。然后将此牵伸丝束一边用蒸汽加热到 85℃,一边引入卷曲箱(钳压 0.22MPa,堵塞压力 0.05MPa)进行卷曲。

[0259] 卷曲丝束在 130℃ 的热风处理机中进行干燥和热处理,施加油剂后切割为长度 51mm 的段,就得到 7.6dtex 的短纤维。

[0260] 得到的短纤维在 120℃ 下的热收缩率为 3.5%,拉伸强度在 3.4cN/dtex 以上,伸长率为 48.2%,卷曲数为 8.2 个 /25mm。

[0261] 这样的短纤维通过梳理机的性能良好,在针刺和热处理后能够满足作为无纺布所要求的特性。

[0262] < 单丝及其制造方法 >

[0263] 下面说明本发明涉及的单丝及其制造方法。

[0264] 过去,曾经公开过由聚乳酸组合物制造的单丝及其制造方法,但多数是在研究水平的技术,为进行工业生产的条件则几乎没有说明。

[0265] 但是,比如说,由聚乳酸组合物得到的纤维,其中为单丝的情况下,讨论作为原料的聚乳酸的组成,规定聚合物的聚合度、单体含量、催化剂分子结构等,特别是有关单丝的热收缩特性等,在实际的生产和实用上,都是非常重要的事实。

[0266] 在特开平 7-90715 中,公开了脂肪族聚酯熔融纺丝时聚合物的粘度和聚合物的改

性方法,但如上所述,目前由于几乎没有说明在实际生产现场是必要的各种条件,要想获得能够经受实际使用的聚乳酸单丝,实际上是不可能的。

[0267] 本发明通过使用具有特定物性的聚乳酸组合物,提供了生产率优异且可供实用的聚乳酸组合物的单丝,更详细地说,就是提供具有良好的热收缩性能、拉伸强度,而且具有加工稳定性的聚乳酸组合物单丝及其制造方法。

[0268] 在本发明中的聚乳酸组合物是以 L- 乳酸、D- 乳酸或者作为乳酸二聚体的 L- 丙交酯、D- 丙交酯或者内消旋丙交酯为原料,重要的是其 L- 异构体的比例要在 95 摩尔%以上。这是因为如果 D- 异构体的比例增加,就成为非晶态结构,在纺丝和牵伸时不能进行取向结晶,得到的纤维的物性恶劣。特别是,拉伸强度显著地降低,另一方面热收缩率变大,无法在实际上使用。

[0269] 在本发明中,在单丝中使用的聚乳酸组合物的相对粘度 (η_{rel}) 为 2.7 ~ 4.5。低于此范围,聚合物的耐热性变差,不能得到足够的拉伸强度,如果过高,就必须提高纺丝温度,使纺丝时的热老化增加。

[0270] 再有,在 2.7 以上 ~ 3.9 以下时,因为能够抑制热老化,所以是优选的,更优选是 3.1 ~ 3.7。但如果超过 3.9 时,假设 L- 异构体的含量在 97% 以上也能够抑制热老化。

[0271] 在纺丝时的相对粘度降低率是越低越好,优选在 7% 以下。当在 7% 以下时,纺丝时的聚合物几乎不分解,在纺丝时就不会发生断丝,纺丝性能良好,在牵伸工序中能够使拉伸强度增大。

[0272] 在本发明中的聚乳酸组合物,其重均分子量 M_w 优选为 120,000 ~ 220,000,数均分子量 M_n 优选为 60,000 ~ 110,000,更优选的是, M_w 为 150,000 ~ 200,000, M_n 为 80,000 ~ 100,000。在此分子量范围之内,纺丝性能优异,能够得到足够的拉伸强度。而在此范围以外,则分子量降低得太多,就不能得到必要的拉伸强度。

[0273] 在本发明中的聚乳酸组合物,其单体含量在 0.5 重量%以下,优选在 0.3 重量%以下,特别优选在 0.2 重量%以下。在本发明中所谓单体,是指经 GPC 分析计算出的分子量在 1,000 以下的成分。单体含量超过 0.5 重量%时,效率显著下降。可以认为这是由于单体成分的热分解造成聚乳酸组合物的耐热性下降。

[0274] 为了降低聚乳酸组合物中的单体含量,可在聚合反应结束时,对反应罐抽真空,以除去未反应的单体,或者用适当的液体洗净聚合切片,或者进行固相聚合等方法。

[0275] 本发明使用的聚乳酸组合物,其聚合物中的锡含量必须在 30ppm 以下,优选在 20ppm 以下。锡系催化剂是作为聚乳酸组合物的聚合催化剂使用的,如果存在量超过 30ppm,纺丝时就会发生解聚,喷丝嘴的过滤压力在短时间内会上升,纺丝效率明显下降。

[0276] 为了减少锡的含量,聚合时使用的量要少,切片最好用适当的液体洗净。

[0277] 在本发明中使用的聚乳酸组合物重要的是要具有直链状的聚合物结构。也就是说,是几乎不具有分支结构。在现有的提案中,为了改善熔融粘度和聚合度,在进行聚乳酸组合物的聚合时要添加少量的分支剂。但是,本发明人等已经确认,聚乳酸组合物的分支结构与通常的单丝比如聚酯单丝等相比对纺丝效率更具有负面影响。也就是说,即使是微量分支结构存在的聚乳酸组合物,其纺丝效率也差,与没有分支结构的相比,产生拉伸强度弱等问题。

[0278] 为了排除分支结构,最好在聚合物原料中完全不使用能够生成分支结构的 3 元和

4 元的醇类和羧酸等。即使由于其它原因而要使用具有此种结构的成分时,重要的是将其量限制在对纺丝效率不产生影响的必要的最小限度。

[0279] 在本发明中使用的聚乳酸,其聚合物重量减少 5% 的温度,即 TG(5%) 优选在 300℃ 以上, TG(5%) 的温度越高越能够防止在纤维制造和纤维加工时的热老化。

[0280] 在本发明的聚乳酸单丝中,能够使用聚乳酸以外的其它一般树脂成分作为原料,但在具有生物降解性的单丝的情况下,优选为具有生物降解性的脂肪族聚酯等树脂原料。

[0281] 本发明的聚乳酸组合物单丝,可以用现有公知的方法,在 220 ~ 250℃ 的温度下将上述聚乳酸组合物聚合物熔融纺丝,然后用水冷却,在如下条件下进行热牵伸后,通过热处理来制造。

[0282] 熔融纺丝的温度,优选 220 ~ 250℃,在 220℃ 以上,容易进行熔融纺丝,而在 250℃ 以下,能够显著地抑制分解,容易得到高强度的单丝。

[0283] 熔融纺丝后的单丝,为了形成一定的取向结晶,要一边用水冷却,一边在确定的温度下,以确定的牵伸倍数进行牵伸,在其进行热处理后收卷在卷轴上。未牵伸的单丝,在 70 ~ 100℃,优选在 85 ~ 98℃ 的热水中进行一段或两段以上的牵伸。

[0284] 牵伸倍数在 6.0 倍以上,优选 8.0 倍以上,根据要求的单丝目标性能而定,设定为可得到拉伸强度在 3.5cN/dtex 以上和伸长率在 40.0% 以下。为了得到 10.0% 以下的沸水收缩率,热处理温度为 100 ~ 150℃,优选为 120 ~ 140℃。

[0285] 本发明的聚乳酸组合物单丝的沸水收缩率优选在 10.0% 以下,更优选在 8.0% 以下。

[0286] 如果沸水收缩率在 10.0% 以下,在进行织物加工时,难以发生热加工时的收缩,感觉上不发生变化,因而实际上适合使用,不会造成因热成型而不能使用的现象。

[0287] 本发明的聚乳酸组合物单丝的拉伸强度优选在 3.5cN/dtex 以上,更优选在 4.4cN/dtex 以上。

[0288] 当拉伸强度在 3.5cN/dtex 以上时,在加工时不会产生麻烦,最终制品具有足够的强度,在实用中也不会发生麻烦。

[0289] 而从实用的角度出发,伸长率优选在 40.0% cN/dtex 以下,更优选在 35.0% cN/dtex 以下。

[0290] 牵伸后的双折射率 Δn , 优选在 0.0250 以上,更优选在 0.0330 以上。如果在 0.0250 以上能够充分取向,将沸水收缩率抑制在适当的程度。

[0291] 如此得到的单丝,生产率优异,具有能够供实用的良好的热收缩性能和拉伸强度,而且具有加工稳定性。

[0292] 另外,单丝的纤度通常为 220 ~ 1100dtex。

[0293] 本发明的单丝用现有公知的方法进行织造加工。

[0294] (实施例)

[0295] 下面用具体的实施例说明本发明,各种测试方法如前面所叙述。

[0296] 实施例 5-1

[0297] 以 L- 丙交酯 96.0 摩尔%, D- 丙交酯 4.0mol% 的加料比,以辛酸锡作为聚合催化剂,以一定的方法进行聚乳酸的聚合。

[0298] 得到的聚合物,其相对粘度为 3.7,分子量 M_w 是 195,000, M_n 是 94,000,单体含量

在 0.27 重量%以下,锡含量 17ppm,热稳定性 (5%) 为 319℃。

[0299] 使用单螺杆压出机,将上述聚合物在 220℃下熔融,从纺丝喷嘴的 1.2mm×18 个孔中挤出,经过一个水冷槽后,在 94℃的热水中进行 5.5 倍的一段牵伸,然后在 98℃的热水中进行 1.2 倍的二段牵伸,用 120℃的热风进行加热定型,得到 560dtex 的单丝。

[0300] 得到的单丝的沸水收缩率为 9.3%,拉伸强度为 4.4cN/dtex,伸长率为 36.0%,双折射率 $\Delta n = 0.0325$ 。纺丝时的粘度降低率为 4%,可以认为是在纺丝时聚合物分解很少,故几乎没有断丝。

[0301] 由于沸水收缩率在 10.0%以下,在加工织物时,难以发生热加工时的收缩,感觉没有变化,适合于实用。没有因热成型温度而造成不能使用的问题。由于拉伸强度在 3.5cN/dtex 以上,在加工工序中不会发生麻烦,最终制品的强度足够,故在实用中也不会有麻烦。由于伸长率在 40.0%以下,故适合于实用。双折射率 Δn 在 0.0320 以上,故进行了充分的取向,适度抑制了沸水收缩率。

[0302] 比较例 5-1

[0303] 以 L-丙交酯和 D-丙交酯为原料,加入 0.1 摩尔%的偏苯三酸作为交联剂,以辛酸锡作为聚合催化剂,用确定的方法进行乳酸的聚合。

[0304] 得到的聚合物, L-异构体的含量为 95.5 摩尔%,相对粘度为 3.7,分子量 M_w 是 185,000, M_n 是 92,000,单体含量在 0.8 重量%以下,锡含量为 16ppm,热稳定性 (5%) 为 320℃。

[0305] 使用单螺杆压出机,将上述聚合物在 220℃下熔融,从 1.2mm×18 个的纺丝喷嘴中挤出。

[0306] 经过一个水冷槽,在 94℃的热水中进行 5.5 倍的一段牵伸,然后在 98℃的热水中进行 1.2 倍的二段牵伸,用 130℃的热风进行加热定型,制造 560dtex 的单丝,由于含有交联聚乳酸,发生断丝多,纺丝性能不好。

[0307] 实施例 5-2

[0308] 以 95.7 摩尔%的 L-丙交酯和 4.3 摩尔%的 D-丙交酯的加料比,以辛酸锡作为聚合催化剂,用确定的方法进行乳酸的聚合。

[0309] 得到的聚合物,相对粘度为 3.3,分子量 M_w 是 174,000, M_n 是 91,000,单体含量在 0.20 重量%以下,锡含量为 16ppm,热稳定性 (5%) 为 319℃。

[0310] 使用单螺杆压出机,将上述聚合物在 220℃下熔融,从 1.2mm×18 个的纺丝喷嘴中挤出。经过一个水冷槽后,在 94℃的热水中进行 6.0 倍的一段牵伸,然后在 98℃的热水中进行 1.5 倍的两段牵伸,用 130℃的热风进行加热定型,制造 560dtex 的单丝。

[0311] 得到的单丝的沸水收缩率为 6.7%,拉伸强度为 5.1cN/dtex,伸长率为 33.0%,双折射率 $\Delta n = 0.0350$ 。纺丝时的粘度降低率为 4%,可以认为是在纺丝时聚合物分解很少,故几乎没有断丝。

[0312] 由于沸水收缩率在 10.0%以下,在加工织物时,难以发生热加工时的收缩,感觉没有变化,适合于实用。并且没有发生因热成型温度而造成的不能使用的问题。

[0313] 由于拉伸强度在 3.5cN/dtex 以上,在加工工序中不会发生麻烦,最终制品有足够的强度,没有实用上的麻烦。由于伸长率在 40.0%以下,故适合于实用。

[0314] 双折射率 Δn 在 0.0320 以上,故取向充分,适度地抑制了沸水收缩率。

[0315] 实施例 5-3

[0316] 以 98.9 摩尔%的 L- 丙交酯和 1.1 摩尔%的 D- 丙交酯的加料比,以辛酸锡作为聚合催化剂,用确定的方法进行乳酸的聚合。

[0317] 得到的聚合物,相对粘度为 4.5,分子量 M_w 是 230,000, M_n 是 116,000, 单体含量在 0.2 重量%以下,锡含量为 16ppm,热稳定性(5%) 为 319℃。

[0318] 使用单螺杆压机,将上述聚合物在 228℃下熔融,从 1.2mm×18 个纺丝喷嘴中挤出,经过一个水冷槽后,在 98℃的热水中进行 6.0 倍的一段牵伸,然后在 98℃的热水中进行 1.85 倍的二段牵伸,牵伸倍数为 11.1,用 130℃的热风进行加热定型,制造 560dtex 的单丝。

[0319] 得到的单丝的沸水收缩率为 4.2%,100℃热风处理后的收缩率是 3.1%,拉伸强度为 5.15cN/dtex,伸长率为 28.0%,纺丝时的粘度降低率为 4%,可以认为是在纺丝时聚合物分解很少,故几乎没有断丝。

[0320] 由于沸水收缩率在 6.0%以下,100℃的热风处理后的收缩率是 4.0%,故在加工织物时,难以发生热加工时的收缩,感觉没有变化,适合于实用。

[0321] 由于拉伸强度在 4.85cN/dtex 以上,在加工工序中不会发生麻烦,最终制品有足够的强度,没有实用上的麻烦。由于伸长率在 30.0%以下,故适合于实用。

[0322] < 扁平纱及其制造方法 >

[0323] 下面说明本发明涉及的扁平纱及其制造方法。

[0324] 在由聚乳酸组合物制造的纤维状物中,对于扁平纱来说,研讨作为原料的聚乳酸的组成,规定聚合物的聚合度、单体含量、催化剂、分子结构等,再有,涉及到扁平纱的热收缩性等在实际生产和使用上都是极为重要的。

[0325] 比如,在专利第 2733184 号中,叙述了通过熔融挤出以乙二醇酸和多元酸作为构成成分的脂肪族聚酯所得到的扁平纱。至于聚乳酸,仅在现有技术中提及却没有详细叙述。在实际的生产现场,由于必要的各种条件还几乎没有明确,事实上还不可能得到能够耐受实际应用的聚乳酸扁平纱。

[0326] 本发明由于使用了具有特定物性的聚乳酸组合物,能够提供具有优良生产率和实用性的聚乳酸组合物扁平纱,更具体地说,提供具有良好热收缩性能、拉伸强度,同时具有加工稳定性的聚乳酸组合物扁平纱及其制造方法。

[0327] 在本发明中的聚乳酸组合物是以 L- 乳酸、D- 乳酸或者作为乳酸二聚体的 L- 丙交酯和 D- 丙交酯或者内消旋丙交酯为原料,重要的是其 L- 异构体的比例要在 95 摩尔%以上。这是因为如果 D- 异构体的比例增加,就成为非晶态结构,在牵伸时不能进行取向结晶,得到的纤维的物性恶劣。特别是,拉伸强度显著地降低,另一方面热收缩率变大,无法在实际上使用。

[0328] 本发明的聚乳酸组合物的相对粘度 (η_{rel}) 为 2.7 ~ 4.5。超过此上限时,在熔融挤出时必须设定较高温度,结果是热老化严重。反之,如低于此下限,聚合物的耐热性不好,不能得到足够的拉伸强度。相对粘度的范围优选在 3.3 ~ 4.3。

[0329] 在熔融挤出时的相对粘度降低率是越低越好,优选在 7%以下。当在 7%以下时,在熔融挤出时聚合物几乎不分解,熔融挤出时不会发生薄膜不均匀,薄膜的成型性好,在牵伸工序中能够使拉伸强度增大。

[0330] 在本发明中的聚乳酸组合物,其重均分子量 M_w 优选为 125,000 ~ 230,000,数均分子量 M_n 优选为 73,000 ~ 116,000,更优选的是, M_w 为 174,000 ~ 215,000, M_n 为 91,000 ~ 107,000。在此分子量范围之内,具有薄膜成型性,能够得到足够的拉伸强度。

[0331] 在本发明中的聚乳酸组合物,其单体含量在 0.5 重量%以下,优选在 0.3 重量%以下,特别优选在 0.2 重量%以下。在本发明中所谓单体,是指经 GPC 分析计算出的分子量在 1,000 以下的成分。单体含量在 0.5 重量%以下时,效率良好。可以认为这是由于热分解的单体成分少,使得聚乳酸组合物的耐热性优异。

[0332] 为了降低聚乳酸组合物中的单体含量,在聚合反应结束时,要对反应罐抽真空,以除去未反应的单体,或用适当的液体洗净聚合切片,或者进行固相聚合等。

[0333] 本发明的聚乳酸组合物,其聚合物中的锡含量必须在 30ppm 以下,优选在 20ppm 以下。锡系催化剂是作为聚乳酸组合物的聚合催化剂使用的,如果存在量在 30ppm 以下,在熔融挤出时解聚就少,抑制纺纱板的过滤压力的上升,使得熔融挤出性能优异。

[0334] 为了减少锡的含量,聚合时使用的量要少,切片最好用适当的液体洗净。

[0335] 本发明中的聚乳酸组合物重要的是要具有直链状的聚合物结构。也就是说,几乎不具有分支结构。在现有提案中,为了改善熔融粘度 和聚合度,在进行聚乳酸组合物的聚合时要添加少量的分支剂。但是,本发明人等已经确认,聚乳酸组合物的分支结构与通常的扁平丝比如聚酯扁平丝等相比更会给薄膜成型效率带来负面影响。也就是说,即使是少量分支结构存在的聚乳酸组合物,在薄膜成型时的效率也差,与没有分支结构的相比,产生拉伸强度低等问题。

[0336] 为了排除分支结构,最好在聚合物的原料中完全不使用含有能够生成分支结构的 3 元和 4 元的醇类和羧酸等。在由于其它任何原因而要使用具有此种结构的成分时,重要的是将其量限制在对薄膜成型性不产生影响的必要的最小限度。

[0337] 在本发明中使用的聚乳酸,其聚合物重量减少 5% 的温度 TG(5%) 优选在 300℃ 以上,因为 TG(5%) 越是高温,越能够防止在扁平纱制造和扁平纱加工时的热老化。

[0338] 在本发明的聚乳酸单丝中,能够使用聚乳酸以外的其它一般树脂成分作为原料,但在具有生物降解性的扁平纱的情况下,优选具有生物降解性的脂肪族聚酯等树脂原料。

[0339] 本发明的聚乳酸组合物扁平纱能够用上述的聚乳酸组合物的聚合物,以现有公知的方法制造,比如在熔融挤出后,进行冷却固化,在如下所示的条件下进行热牵伸后,通过热处理而制造。

[0340] 熔融挤出的温度,优选在 180 ~ 250℃,在 180℃ 以上,容易进行熔融挤出,而在 250℃ 以下能够抑制明显的分解,这是容易获得高强度扁平纱的原因。

[0341] 熔融挤出的膜状成型物,为了形成一定的取向结晶,要进行冷却,之后要以确定的温度和牵伸倍数进行牵伸,然后经热处理卷取在卷筒上。将膜状成型物切成带状,在 80 ~ 130℃,优选在 100 ~ 120℃ 进行一段或两段以上的牵伸。

[0342] 牵伸倍数在 4.0 倍以上,优选在 5.0 倍以上,这根据作为目的的扁平纱所要求的性能而异,设定为能够得到 2.6cN/dtex 以上的拉伸强度和 40.0% 以下的伸长率的扁平纱。

[0343] 为了使在 80℃ 下热处理 10 分钟后的收缩率在 5.0% 以下,牵伸后的热处理温度优选在 100 ~ 150℃,更优选在 110 ~ 140℃。

[0344] 本发明聚乳酸组合物的扁平纱在 80℃ 下热风处理 10 分钟后的收缩率优选在

5.0%以下,更优选在3.0%以下。如果在80℃下热风处理10分钟后的收缩率在5.0%以下,则在加工成织物时,难以发生热加工时的收缩,感觉上不发生改变,适合于实际使用,也不会发生由于热成型温度造成的不能使用的问题。

[0345] 本发明聚乳酸组合扁平纱的拉伸强度优选在2.6cN/dtex以上,更优选在3.0cN/dtex以上。当拉伸强度在2.6cN/dtex以上时,在加工时不易有麻烦,最终制品有足够的强度,不会有实用上的麻烦。

[0346] 而从实用的角度出发,伸长率优选在40.0%以下,更优选在35.0%以下。

[0347] 如此得到的扁平纱生产率优异,具有可供实用的良好的热收缩特性、拉伸强度,同时具有加工稳定性。

[0348] 通常扁平纱的纤度在3~6mm宽时为330dtex~1100dtex。在6~12mm宽时为560dtex~3300dtex。

[0349] 本发明的扁平纱用现有公知的方法加工成织物。

[0350] (实施例)

[0351] 下面由实施例具体说明本发明,物性的测定如下所示。在下面没有叙述的按照以前叙述过的方法进行。

[0352] <纺丝时粘度降低率>

[0353] 测定从模具中出来的膜状物的相对粘度(η_{rel}),由下面的公式求出,在本实施例中,熔融聚合物的停留时间为大致10分钟。

[0354] 熔融挤出时的粘度降低率(%) = (聚合物相对粘度 - 薄膜相对粘度) / 聚合物相对粘度 × 100

[0355] 实施例 6-1

[0356] 以96.0摩尔%的L-丙交酯和4.0摩尔%的D-丙交酯的加料比,以辛酸锡作为聚合催化剂,用确定的方法进行聚乳酸的聚合。

[0357] 得到的聚合物,相对粘度为3.7,分子量Mw是195,000, Mn是94,000,单体含量在0.27重量%以下,锡含量为17ppm,热稳定性(5%)为319℃。

[0358] 使用单螺杆压出机,将上述聚合物在190℃下熔融,从直径30cm的、铸嘴缝隙(lip gap)1.0mm的圆形模具成型装置中熔融挤出,冷却固化作成片状初始板(raw sheet),将此初始板切割成宽6mm的条,进行热板牵伸,缓和热牵伸在热风下进行。在115℃的热板上进行牵伸倍数5.0倍的一段牵伸,在120℃的热板上进行1.2段的二段牵伸,用130℃的热风,以5%的松弛率进行热定型。制造3mm宽的560dtex的扁平纱。

[0359] 得到的扁平纱的收缩率为3.9%,拉伸强度为2.9cN/dtex,伸长率为33.0%,熔融挤出时的粘度降低率为4%,可以认为在熔融挤出时聚合物分解少,故在片状初始板的成型时几乎没有麻烦。因收缩率在5.0%以下,在加工织物时,难以产生热加工时的收缩,感觉没有变化,适合于实用。并且也不会发生由于热成型温度而不能使用的问题。由于拉伸强度在2.6cN/dtex以上,在加工工序中不易发生麻烦,最终制品有足够的强度,没有实用上的麻烦。由于伸长率在40.0%以下,特别适合于实用。

[0360] 比较例 6-1

[0361] 以L-丙交酯和D-丙交酯为原料,加入0.1摩尔%的偏苯三酸作为交联剂,以辛酸锡作为聚合催化剂,用确定的方法进行聚乳酸的聚合。得到的聚合物中L异构体为95.5摩

尔%，相对粘度为 3.7，分子量 Mw 是 185,000，Mn 是 92,000，单体含量在 0.18 重量%以下，锡含量为 16ppm，热稳定性（5%）为 320℃。

[0362] 使用单螺杆压出机，将上述聚合物在 190℃下熔融，从直径 30cm 的、铸嘴缝隙 1.0mm 的圆形模具成型装置中熔融挤出，冷却固化做成片状的初始板，由于含有交联的聚乳酸，在片状初始板成型时麻烦比较多，熔融挤出的性能不好。将此初始板切割成宽 6mm 的条，进行热板牵伸，缓和热处理在热风下进行。在 118℃的热板上进行牵伸倍数 5.0 倍的一段牵伸，在 120℃的热板上进行 1.2 倍的二段牵伸，在 125℃的热风下以 5%的松弛率进行热定型。得到 3mm 宽的 560dtex 的扁平纱。由于含有交联的聚乳酸，在扁平纱牵伸时麻烦很多，牵伸性能差。

[0363] 实施例 6-2

[0364] 以 95.7 摩尔%的 L-丙交酯和 4.3 摩尔%的 D-丙交酯的加料比，以辛酸锡作为聚合催化剂，用确定的方法进行聚乳酸的聚合。

[0365] 得到的聚合物，相对粘度为 3.7，分子量 Mw 是 174,000，Mn 是 91,000，单体含量在 0.20 重量%以下，锡含量为 16ppm，热稳定性（5%）为 319℃。

[0366] 使用单螺杆压出机，将上述聚合物在 190℃下熔融，从直径 30cm 的、铸嘴缝隙 1.0mm 的圆形模具成型装置中熔融挤出，冷却固化作成片状的初始板，将此初始板切割成宽 6mm 的条，进行热板牵伸，缓和热处理在热风下进行。在 115℃的热板上进行牵伸倍数 5.5 倍的一段牵伸，在 120℃的热板上进行 1.2 倍的二段牵伸，在 130℃的热风下以 5%的松弛率进行热定型。得到 3mm 宽的 890dtex 的扁平纱。

[0367] 得到的扁平纱的收缩率为 4.3%，拉伸强度为 2.7cN/dtex，伸长率为 36.0%，熔融挤出时的粘度降低率为 4%，可以认为在熔融挤出时聚合物分解很少，故在片状初始板的成型时几乎没有麻烦。因收缩率在 5.0%以下，故在加工织物时，难以产生热加工时的收缩，感觉没有变化，适合于实用。并且也不会发生由于热成型温度而不能使用的问题。由于拉伸强度在 2.6cN/dtex 以上，故在加工工序中不易发生麻烦，最终制品有足够的强度，没有实用上的麻烦。由于伸长率在 40.0%以下，特别适合于实用。

[0368] 实施例 6-3

[0369] 以 98.5 摩尔%的 L-丙交酯和 1.5 摩尔%的 D-丙交酯的加料比，以辛酸锡作为聚合催化剂，用确定的方法进行聚乳酸的聚合。

[0370] 得到的聚合物，相对粘度为 4.2，分子量 Mw 是 201,000，Mn 是 103,000，单体含量在 0.20 重量%以下，锡含量为 16ppm，热稳定性（5%）为 319℃。

[0371] 使用单螺杆压出机，将上述聚合物在 190℃下熔融，从直径 30cm 的、铸嘴缝隙 1.0mm 的圆形模具成型装置中熔融挤出，冷却固化为片状初始板，将此初始板切割成宽 6mm 的条，进行热板牵伸，缓和热处理在热风下进行。在 118℃的热板上进行牵伸倍数 5.5 倍的一段牵伸，在 120℃的热板上进行 1.2 倍的二段牵伸，在 130℃的热风下以 5%的松弛率进行热定型。得到 3mm 宽的 890dtex 的扁平纱。

[0372] 得到的扁平纱的收缩率为 1.9%，拉伸强度为 3.4cN/dtex，伸长率为 30.0%，熔融挤出时的粘度降低率为 4%，可以认为在熔融挤出时聚合物分解很少，故在片状初始板的成型时几乎没有麻烦。

[0373] 因收缩率在 5.0%以下，故在加工织物时，难以产生热加工时的收缩，感觉没有

变化,适合于实用。并且也不会发生由于热成型温度而不能使用的问题。由于拉伸强度在 2.6cN/dtex 以上,在加工工序中不易发生麻烦,最终制品有足够的强度,没有实用上的麻烦。由于伸长率在 40.0% 以下,特别适合于实用。

[0374] < 加捻丝及其制造方法 >

[0375] 下面介绍本发明涉及的加捻丝及其制造方法。

[0376] 现在已知的以生物降解性树脂为原料的加捻丝,在加工中经常出现断丝,所以难以长时间地操作,拉伸强度、伸长收缩复原率都低,十分缺乏作为加捻加工丝的卷曲特性。另外,有在织造加工等后加工中经常出现断丝或起毛,不能稳定地提供优良品质的布料等问题。

[0377] 本发明人等深入地研究了作为加捻丝原料的聚乳酸的物性,通过使用具有特定物性的聚乳酸,发明了具有优异效率和物性的加捻丝,其目的就是提供由聚乳酸制造的加捻丝及其制造方法,该加捻丝要能够有优异的效率,即有加捻加工的可能,不会断丝,单丝不会断裂,特别是纤维的物性优异,拉伸强度、伸长收缩恢复率等物性的值能够与聚酯的加捻丝匹敌,在实用上没有问题。

[0378] 该加捻丝的发明要满足如下的构成要素。

[0379] 首先,作为本发明的第一方面,主要是由聚乳酸树脂制造的加捻丝,其特征在于该聚乳酸中单体含量在 0.5 重量% 以下,是聚乳酸的加捻丝。

[0380] 再有,作为本发明的第二方面,是本发明第一方面的优选实施方案,是该聚乳酸树脂的 L- 异构体占 95 摩尔% 以上的聚乳酸加捻丝。

[0381] 再有,作为一种更优选实施方案,是如本发明第一方面或第二方面所述的聚乳酸加捻丝,该聚乳酸树脂是直链状的。

[0382] 再有,作为一种更优选的实施方案,是如本发明第一至第三方面所述的聚乳酸加捻丝,该聚乳酸树脂的 η_{rel} 为 2.7 ~ 3.9。

[0383] 再有,作为一种更优选的实施方案,是如本发明第一至第四方面所述的聚乳酸加捻丝,该聚乳酸加捻丝的锡含量在 30ppm 以下。

[0384] 再有,作为一种更优选的实施方案,是如本发明第一至第五方面所述的聚乳酸加捻丝,其拉伸强度在 2.4cN/dtex 以上。

[0385] 再有,作为一种更优选的实施方案,是如本发明第一至第六方面 所述的聚乳酸加捻丝,其拉伸收缩恢复率在 10% 以上。

[0386] 作为这种聚乳酸加捻丝的制造方法,其特征在于,在制造聚乳酸加捻丝时,使用由本发明第一至第五方面所述的聚乳酸树脂制造的,其 Δn 为 0.010 ~ 0.035、拉伸强度 S (cN/dtex) 和断裂伸长率 E (%) 为 $15 \leq S \times \sqrt{E} \leq 23$ 的聚乳酸未牵伸丝,在 110℃ 以上的牵伸温度下,以 1.3 ~ 1.8 倍的牵伸倍数在牵伸的同时进行加捻加工。

[0387] 本发明的聚乳酸,其单体含量必须在 0.5 重量% 以下。在本发明中所谓的单体,是指用 GPC 分析计算出分子量在 1000 以下的成分,单体含量如果超过 0.5 重量%,丝条容易脆化,而且在加捻体上要施加极大的应力,明显降低拉伸强度。又由于相同的原因,在加工中经常发生断丝,加捻的效率不稳定。

[0388] 作为除去聚乳酸中未反应单体的方法,一般是在聚合结束时将反应槽抽真空。用适当的液体洗净聚合切片以及用固相聚合等方法。

[0389] 作为本发明中使用的聚乳酸,可以举出天然存在的 L- 乳酸及其光学异构体 D- 乳酸,以及它们的二聚体 L- 丙交酯、D- 丙交酯或内消旋丙交酯等,优选 L- 异构体的比例在 95 摩尔%以上,更优选 L- 异构体的比例在 98 摩尔%以上。

[0390] 如果 L- 异构体的比例在 95 摩尔%以上,因耐热性高,即使在比较高的温度下进行热定型,拉伸强度也几乎不会降低。另外,由于能够充分进行热定型,拉伸收缩恢复率高,能够得到卷曲特性优异的加捻丝。

[0391] 再有,本发明的聚乳酸优选是直链状的,即优选没有分支结构。以前,为了改善熔融粘度和聚合度,曾提出过在乳酸的聚合工序中添加分支剂的方法,但是本发明人等发现,与通常的聚酯相比,聚乳酸的分支结构对加捻丝的物性和纺丝效率更有负面影响。也就是说,没有分支结构的聚乳酸制成的多纤维丝在加捻时断丝少,由此得到的加捻丝与具有分支结构的加捻丝相比,具有拉伸强度高的优点。

[0392] 为了得到没有分支结构的直链结构的聚乳酸,作为聚合物原料,必须不使用能够生成分支结构的 3 元、4 元的醇类和羧酸等。在由于其它任何原因而要使用具有此种结构的成分时,重要的是将其量限制在对纺丝效率不产生影响的必要的最小限度。

[0393] 本发明的聚乳酸,其相对粘度 (η_{rel}) 优选为 2.7 ~ 3.9,如果相对粘度在 2.7 ~ 3.9 之间,能够得到优良的加捻丝,也就是说将拉伸强度的降低抑制在最小的限度内,在加捻工序中能够减少断丝。

[0394] 本发明使用的聚乳酸,其聚合物中的锡含量优选在 30ppm 以下。锡系催化剂是作为聚乳酸的聚合催化剂使用的,如果存在量在 30ppm 以下,能够将拉伸强度的降低抑制在最小的限度内,在加捻的工序中能够减少断丝。

[0395] 在本发明的加捻原丝中,可以使用没有上述物理性质的其它聚乳酸或聚乳酸以外的其它普通树脂成分作为并用的原料,但在具有生物降解性的加捻丝的情况下,优选使用脂肪族聚酯等具有生物降解性的树脂原料。

[0396] 本发明的加捻丝,其拉伸强度优选在 2.5cN/dtex 以上。如果拉伸强度在 2.5cN/dtex 以上,在织造等后加工工序中能够减少断丝和起毛。

[0397] 另外,本发明的加捻丝,从防止起皱的角度出发,其沸水收缩率优选在 5% 以上。如果沸水收缩率在 5% 以上,即使在布料上进行染色加工,也不起皱。

[0398] 并且,在重视强度的情况下,其沸水收缩率优选在 15% 以下。如果在 15% 以下,尺寸和单位面积的重量就不会大幅度失常,保持布料的拉伸强度和撕裂强度。

[0399] 因此,从满足防皱和强度两方面出发,沸水收缩率优选为 5 ~ 15%。

[0400] 本发明加捻丝的拉伸收缩恢复率优选在 10% 以上,如果拉伸收缩恢复率在 10% 以上,能给布料伸缩性,能够用在要求有伸长性的用途中。另外,通过加捻丝的卷曲特性,能够提供有蓬松感的布料。

[0401] 如果加捻丝的原丝是上述聚乳酸制造的纤维,就能够使用现有的加捻机进行加捻。而加捻体可以举出用橡胶类材料制造的交叉带型,由金属制造的针销型、在圆盘上处理的摩擦型等,没有特别的限定。

[0402] 用于热定型的板式加热器的温度优选为 110 ~ 150℃,更优选为 120 ~ 140℃。由于聚乳酸的熔点是 170℃,在 150℃ 以下,不会打乱分子的取向,拉伸强度不会明显下降。在 110℃ 以上时,由于可进行充分的热定型,拉伸收缩恢复率高,可得到卷曲特性优异的加捻

丝。

[0403] (实施例)

[0404] 下面由实施例具体说明本发明。首先介绍聚合物物性的分析方法,此处没有叙述的见前面已经叙述过的部分。

[0405] (拉伸强度)

[0406] 在试样上加上公称纤度 1/10g 的砝码,用 Tensilon 型的拉伸试验机,以 20cm/ 分钟的速度拉伸长度为 20cm 的试样,由断裂时的强力通过如下的公式求出拉伸强度:

[0407] 拉伸强度 (cN/dtex) = 强力 / 实际纤度

[0408] (断裂伸长率)

[0409] 在试样上加上公称纤度 1/10g 的砝码,用 Instron 型拉伸试验机,以 50cm 的夹持距离和 50cm/ 分钟的速度进行拉伸,在断裂时测量夹持间隔 (L),由下式求出断裂伸长率

[0410] 伸长率 (%) = $(L-50)/50 \times 100$

[0411] (沸水收缩率)

[0412] 用圆周 100cm 的长度测量器上悬挂公称纤度 1/10g 的砝码,制作一个 10 圈的小纱卷,在这上面加上公称纤度 1/10×20g 的砝码,放在常温的水中浸渍,8 分钟后测量其长度。然后从水中取出,按 8 字状折两折,将此 8 字状物在沸水中浸泡 80 分钟,以后再在水中悬挂公称纤度 1/10×20g 的砝码,8 分钟后测量长度,按下式进行计算。

[0413] 沸水收缩率 (%) = $(\text{初始试样长} - \text{收缩后试样长}) / \text{初始试样长} \times 100$

[0414] (拉伸收缩恢复率)

[0415] 在试样上悬挂公称纤度 1/10g 的砝码,制作长 40cm 的 10 圈的小纱卷,在其上面悬挂公称纤度 1/10×20g 的砝码,在温度为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 的水中浸渍 3 分钟,测量卷的长度 (a),然后取消负荷,放置 2 分钟后再测量长度 (b),由下式求出拉伸收缩恢复率

[0416] 拉伸收缩恢复率 (%) = $(a-b)/a \times 100$

[0417] (加捻的效率)

[0418] 加捻的效率按以下的基准进行综合的评价。

[0419] ◎ :断丝的频度,48 锭中,每天 1 次以下

[0420] ○ :断丝的频度,48 锭中,每天 2 ~ 5 次

[0421] △ :断丝的频度,48 锭中,每天 6 ~ 15 次

[0422] × :断丝的频度,48 锭中,每天 16 次以上

[0423] (织造的效率)

[0424] 在使用 WJL 进行织造时,按以下的基准进行综合的评价。

[0425] ◎ :断丝的频度,每天 0 次

[0426] ○ :断丝的频度,每天 1 ~ 2 次

[0427] △ :断丝的频度,每天 3 ~ 9 次

[0428] × :断丝的频度,每天 10 次以上

[0429] (织物的感觉)

[0430] 布料的感觉按以下的基准进行综合的评价。

[0431] ◎ :与使用正规的聚酯丝有大致相同的蓬松感。

[0432] ○ :与使用正规的聚酯丝相比蓬松感稍差。

[0433] △ :与使用原丝时相比稍有蓬松感。

[0434] × :几乎没有蓬松感。

[0435] (实施例 7-1)

[0436] 使用交叉带加捻机 33H-Mach Crimper(村田机械社制造) 作为加捻体,由表 7-1 所示组成的聚乳酸纤维,在 130℃ 下热定型得到拉伸强度 3.2cN/dtex、拉伸收缩恢复率为 16.4% 的加捻丝。该丝的效率良好,加工 1 吨以上几乎没有断丝。用此加捻丝作为纬纱,用喷水织机进行织造,几乎没有断丝,能够得到有很好蓬松感的布料。

[0437] (实施例 7-2)

[0438] 使用销型加捻机 ST-5(三菱重工社制造) 作为加捻体,用表 7-1 所示的聚乳酸纤维在 130℃ 下热定型得到拉伸强度 2.9cN/dtex、拉伸收缩恢复率为 14.8% 的加捻丝。效率良好,加工 1 吨以上没有什么断丝。以此加捻丝作为纬纱,用喷水织机进行织造,几乎没有断丝,能够得到具有充分蓬松感的布料。

[0439] (比较例 7-1)

[0440] 使用交叉带加捻机 33H-Mach Crimper(村田机械社制造) 作为加捻体,由单体含量高的聚乳酸纤维得到拉伸强度 1.9cN/dtex、拉伸收缩恢复率 13.3% 的加捻丝。由于单体含量高,拉伸强度就低,发生断丝多等效率相当差,以此加捻丝为纬纱用喷水织机进行织造,断丝很多。

[0441] (实施例 7-3)

[0442] 用在比较例 7-1 中使用的加捻机,由表 7-1 中所示的 L- 异构体比例 低的聚乳酸纤维得到拉伸强度 1.2cN/dtex、拉伸收缩恢复率 6.7% 的加捻丝。虽然沸水收缩率稍高,效率稍差,但以此加捻丝为纬纱用喷水织机进行织造,几乎没有断丝。

[0443] (实施例 7-4)

[0444] 用在比较例 7-1 中使用的加捻机,由表 7-1 中所示的具有分支结构的聚乳酸纤维得到拉伸强度 2.2cN/dtex、拉伸收缩恢复率 13.1% 的加捻丝。由于比没有分支结构的实施例 1 的拉伸强度差,故多少有一些断丝,效率稍差,但拉伸收缩恢复率在 10% 以上还是高的。以此加捻丝为纬纱用喷水织机进行织造,几乎没有断丝,能够制造有蓬松感的布料。

[0445] (实施例 7-5)

[0446] 用在比较例 7-1 中使用的加捻机,由表 7-1 中所示的相对粘度比较低的聚乳酸纤维得到拉伸强度 1.6cN/dtex、拉伸收缩恢复率 14.5% 的加捻丝。与相对粘度适当的实施例 1 相比,由于拉伸强度较低,多少有一些断丝,效率稍差,但沸水收缩率低,拉伸收缩恢复率高。以此加捻丝为纬纱用喷水织机进行织造,几乎没有断丝,能够制造具有蓬松感的布料。

[0447] (实施例 7-6)

[0448] 用在比较例 7-1 中使用的加捻机,由表 7-1 中所示的相对粘度比较高的聚乳酸纤维得到拉伸强度 2.3cN/dtex、拉伸收缩恢复率 13.3% 的加捻丝。与相对粘度适当的实施例 7-1 相比,由于拉伸强度较低,多少有一些断丝,效率稍差,但沸水收缩率低,拉伸收缩恢复率高。以此加捻丝为纬纱用喷水织机进行织造,几乎没有断丝,能够制造具有蓬松感的布料。

[0449] (实施例 7-7)

[0450] 用在比较例 7-1 中使用的加捻机,由表 7-1 中所示的锡含量较高的聚乳酸纤维得

到拉伸强度 1.3cN/dtex、拉伸收缩恢复率 12.8% 的加捻丝。与锡含量较低的实施例 1 相比，由于拉伸强度较低，多少有一些断丝，效率稍差，但沸水收缩率低，拉伸收缩恢复率高。以此加捻丝为纬纱用喷水织机进行织造，几乎没有断丝，能够制造具有蓬松感的布料。

[0451] 表 7-1

[0452]

No. 7-	实施例 1	实施例 2	比较例 1	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
锡含量 (ppm)	16	16	18	21	19	16	15	62
聚合物相对 粘度 η_{rel}	3.05	3.05	2.92	3.05	3.04	2.05	4.02	2.94
单体含量 (重量%)	0.24	0.24	1.02	0.27	0.26	0.25	0.24	0.24
分支结构	无	无	无	无	有	无	无	无
L-异构体含量 (摩尔%)	98.6	98.6	98.2	92.6	99.0	97.6	97.0	95.5
加捻体	交叉带	销	交叉带	交叉带	交叉带	交叉带	交叉带	交叉带
板式加热器 温度 (°C)	130	130	130	130	130	130	130	130
拉伸强度 (cN/dtex)	3.17	2.91	1.85	1.23	2.20	1.59	2.29	1.32
断裂伸长率 (%)	26.7	27.2	26.4	22.2	28.7	24.2	27.4	25.0
拉伸收缩 恢复率 (%)	16.4	14.8	13.3	6.7	13.1	14.5	13.3	12.8
沸水收缩率 (%)	10.8	9.8	10.3	25.1	10.4	10.1	12.3	11.6
加捻效率	◎	○	×	△	△	△	△	△
织造效率	◎	◎	×	○	○	○	○	○
织物感觉	◎	◎	○	△	○	○	○	○

[0453] 下面说明本发明的制造方法。

[0454] 本发明的加捻丝必须使用双折射率 (Δn) 为 0.010 ~ 0.035、拉伸强度 S(cN/

dtex) 和断裂伸长率 E(%) 在下式范围内的聚乳酸高取向未牵伸丝。

$$[0455] \quad 15 \leq S \times \sqrt{E} \leq 23$$

[0456] 由于聚乳酸纤维比其它合成纤维的耐热性差, 双折射率 (Δn) 不到 0.010, $S \times \sqrt{E}$ 不到 15 的聚乳酸未牵伸丝在牵伸加捻的工序中长丝会发生熔融而粘着, 使加工不稳定。另一方面, 如果 (Δn) 超过 0.035, $S \times \sqrt{E}$ 超过 23 的聚乳酸高取向未牵伸丝具有高取向性, 故得不到具有物性的丝。

[0457] 在本发明中, 在牵伸同时进行加捻的加热器温度必须在 110℃ 以上, 如果不到 110℃, 就不能得到具有足够物性的加捻丝。

[0458] 在牵伸的同时进行加捻时的牵伸倍数有必要是 1.3 ~ 1.8 倍, 不到 1.3 倍不能得到足够的物性, 而超过 1.8 倍, 由于发生断丝实际上不能进行生产。

[0459] 另外, 在无损害上述物性的范围内, 能够合并使用其它的聚合物, 但在制造生物降解性加捻丝时, 优选使用具有生物降解性的聚合物原料。

[0460] (实施例)

[0461] [聚合物的聚合]

[0462] 以 L-丙交酯、D-丙交酯作为原料, 以辛酸锡作为聚合催化剂, 以确定的方法进行聚乳酸的聚合。为了进行比较, 加入 0.1 摩尔% 的偏苯三酸作为交联剂进行聚合。得到的聚合物在 135℃ 下进行固相聚合, 以降低残留的单体含量, 然而为了进行比较, 一部分不进行固相聚合。

[0463] 实施例 8-1 ~ 8-4, 比较例 8-1 ~ 8-10

[0464] 将各种聚乳酸聚合物在所定的温度下熔融, 由直径 0.3mm 的喷丝嘴纺丝后, 以 3800m/ 分钟的纺丝速度卷取, 在牵伸的同时进行加捻加工, 制造 84dtex/24f 的加捻丝。在牵伸的同时进行加捻使用了村田机械制造的 33H Mach Crimper 加捻机。

[0465] 如表 8-1 ~ 8-3 的实施例数据所示, 根据本发明的条件制造的产物具有优异的物性。另一方面, 如比较例 8-1 ~ 8-7 所示, 未牵伸的 Δn 、S、E 都在本发明的范围以外, 不能得到具有足够物性的加捻丝。

[0466] 表 8-1

[0467]

		比较例			实施例	
No.8-		1	2	3	1	2
锡含量 (ppm)		18	19	62	26	17
聚合物相对粘度 η_{rel}		2.92	3.02	2.94	2.93	2.98
单体含量 (重量%)		3.46	0.98	0.24	0.26	0.25
分支结构		无	无	无	无	无
L-异构体 (摩尔%)		99.0	98.5	98.7	98.7	98.6
纺丝温度 (°C)		230	230	230	230	230
纺丝粘度降低率 (%)		20.3	10.0	17.6	5.0	3.6
未 牵 伸 丝	拉伸强度 (cN/dtex)	1.55	1.87	1.76	2.07	2.12
	断裂伸长率 (%)	62.3	60.3	61.7	61.6	59.6
	Δn	0.007	0.008	0.009	0.013	0.015
	$S\sqrt{E}$	12.2	14.5	13.8	16.2	16.4
	起毛	×	×	×	○	○
加 捻 丝	牵伸加捻 倍数	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	加热器温度 (°C)	130	130	130	130	130
	拉伸强度 (cN/dtex)	1.76	2.02	2.04	2.67	2.68
	沸水收缩率 (%)	10.6	11.2	10.8	9.8	9.8
	拉伸收缩 恢复率 (%)	10.2	11.5	11.8	13.6	14.1
	起毛	×	×	×	○	○

[0468] 表 8-2

[0469]

		比较例						
No.8-		4	5	6	7	8	9	10
锡含量 (ppm)		19	18	20	16.0	16.0	16.0	16.0
聚合物相对粘度 η rel		3.04	2.58	4.02	3.04	3.03	3.03	3.03
单体含量 (重量%)		0.26	0.25	0.24	0.26	0.26	0.26	0.26
分支结构		有	无	无	无	无	无	无
L-异构体 (摩尔%)		99.0	98.7	99.0	94.7	98.9	98.9	98.9
纺丝温度 (℃)		230	230	245	230	230	230	230
纺丝粘度降低率 (%)		6.0	8.0	15.0	5.0	4.0	4.0	4.0
未 牵 伸 丝	拉伸强度 (cN/dtex)	1.89	1.76	1.88	1.88	2.26	2.26	2.26
	断裂伸长率 (%)	59.0	60.0	61.0	58.0	59.7	59.7	59.7
	Δ n	0.009	0.008	0.008	0.008	0.017	0.017	0.017
	S√E	14.5	13.6	14.6	14.3	17.4	17.4	17.4
	起毛	○	×	×	○	○	○	○
牵伸加捻倍数		1.5	1.5	1.5	1.5	1.2	1.5	2.0
加热器温度 (℃)		130	130	130	130	130	105	130
	拉伸强度 (cN/dtex)	2.06	1.92	1.96	2.24	2.29	2.28	2.20
加 捻 丝	沸水收缩率(%)	10.6	9.8	9.8	20.4	9.8	13.6	9.6
	拉伸收缩 恢复率 (%)	10.6	13.0	13.4	14.4	12.4	8.4	12.4
	起毛	○	×	×	○	○	○	○

[0470] 表 8-3

[0471]

		实施例	
No.8-		3	4
锡含量 (ppm)		16	15
聚合物相对粘度 η_{rel}		3.05	2.94
单体含量 (重量%)		0.15	0.13
分支结构		有	有
L-异构体 (摩尔%)		99.0	98.7
纺丝温度 (°C)		230	230
纺丝粘度降低率(%)		5.2	5.0
未 牵 伸 丝	拉伸强度 (cN/dtex)	2.24	2.29
	断裂伸长率(%)	58.9	60.0
	Δn	0.025	0.024
	$S\sqrt{E}$	17.2	17.7
	起毛	○	○
牵伸加捻倍数		1.5	1.5
加热器温度 (°C)		130	130
加 捻 丝	拉伸强度 (cN/dtex)	2.69	2.63
	沸水收缩率(%)	10.6	10.8
	拉伸收缩恢复率 (%)	15.6	14.6
	起毛	○	○

[0472] <长纤维无纺布>

[0473] 最后说明本发明涉及的长纤维无纺布。

[0474] 作为聚乳酸系的长纤维无纺布,下面的产品是已知的。即一种不具芯鞘结构的长纤维无纺布,其中在聚乳酸中定量掺混聚合物作为粘接剂用树脂,该聚合物是通过尿烷键而使由 1,4- 丁二醇和琥珀酸合成的聚丁二酸丁二醇酯聚合物高分子量化的。但是它们的相容性差,不能得到具有足够拉伸强度的长纤维无纺布。

[0475] 本发明人等认真研究了作为纤维原料的聚乳酸的物性,发明了一种聚乳酸长纤维无纺布,这种无纺布使用特定物性的聚乳酸形成芯鞘结构,其拉伸强度、伸长率等物性可以与聚酯、尼龙、丙纶等媲美。

[0476] 作为本发明的第一方面涉及一种聚乳酸长纤维无纺布,其是以聚乳酸 (PLA) 作为主体,具有芯鞘结构的长纤维无纺布,其特征在于,其芯鞘比例以面积比为 1 : 1 ~ 5 : 1, 鞘成分是熔点低于芯成分的聚乳酸、或聚乳酸与熔点比聚乳酸低的其它生物降解性聚合物

的掺混物。

[0477] 另外,本发明的第二方面涉及一种聚乳酸长纤维无纺布,其是一种具有芯鞘结构的长纤维无纺布,其特征在于,(a)是一种芯成分为直链状,相对粘度为 2.5~3.5,锡含量在 30ppm 以下,L-异构体在 98 摩尔%以上的聚乳酸;(b)是一种鞘成分为直链状,相对粘度为 2.5~3.5,锡含量在 30ppm 以下,L-异构体在 96%以下的聚乳酸,芯鞘比例以面积比为 1:1~5:1。

[0478] 本发明的第三方面涉及一种聚乳酸长纤维无纺布,其是具有芯鞘结构的长纤维无纺布,其特征在于,(a)是一种芯成分为直链状,相对粘度为 2.5~3.5,锡含量在 30ppm 以下,L-异构体在 98%以上的聚乳酸;(b)是一种鞘成分为直链状,相对粘度为 2.5~3.5,锡含量在 30ppm 以下,L-异构体在 98 摩尔%以上的聚乳酸和聚合物的掺混物,该聚合物是通过尿烷键而使由 1,4-丁二醇和琥珀酸合成的聚丁二酸丁二醇酯聚合物高分子量化的其中聚乳酸的重量比为 50~90 重量%,芯鞘比例以面积比为 1:1~5:1。

[0479] 另外,作为上述发明的优选实施方案,是一种聚乳酸长纤维无纺布,其特征在于,其平均纤度为 1~15dtex,单位面积的重量为 10~200g/m²,纵向拉伸强度为 30N 以上。

[0480] 首先说明涉及第一方面的本发明。在本发明中,在芯部使用了聚乳酸,在鞘部使用了熔点比芯部低的聚乳酸或者熔点比聚乳酸低的其它生物降解性聚合物和聚乳酸的掺混物,而且芯鞘比例即芯:鞘=1:1~5:1(面积比)。

[0481] 通过采用上述的芯鞘结构,芯部的聚乳酸充分取向结晶,在鞘部使用了熔点比芯部低的聚乳酸或者熔点比聚乳酸低的其它生物降解性聚合物与聚乳酸的掺混物,使得在长丝之间进行部分熔融黏着,故可获得足够的拉伸强度。

[0482] 本发明的芯鞘纤维,其芯鞘面积比必须是芯:鞘=1:1~5:1。如果鞘部成分比这个数值大,则拉伸强度不够,容易熔融粘着热辊,效率不良。而如果芯部成分大于此数值,则长丝之间的熔融粘着不充分,拉伸强度下降,长纤维无纺布会发生起毛现象。

[0483] 下面说明本发明的第二方面。在本发明中使用的聚乳酸具有直链状的结构。也就是说几乎没有分支结构。在现有的提案中,为了改善熔融粘度和聚合度,在进行聚乳酸的聚合时要添加少量的分支剂。但是,本发明人等已经确认,在制造聚乳酸纤维时,原料树脂的分支结构与通常的聚酯纤维相比,对纺丝效率更有负面影响。也就是说,即使是微量分支结构存在的聚乳酸,与没有分支结构的相比有拉伸强度低的问题。

[0484] 为了排除分支结构,最好在聚合物的原料中不使用能够生成分支结构的 3 元、4 元的醇类和羧酸等。即使由于其它任何原因而要使用具有此种结构的成分时,重要的是将其量限制在对纺丝时的断丝等纺丝效率不产生影响的必要的最小限度。

[0485] 本发明使用的聚乳酸,其聚合物中的锡含量必须在 30ppm 以下,优选在 20ppm 以下。锡系催化剂是作为聚乳酸的聚合催化剂使用的,如果存在量超过 30ppm,纺丝时就会发生解聚,纺丝效率明显下降。

[0486] 为了减少锡的含量,聚合时使用的量要少,切片最好用适当的液体洗净。

[0487] 在本发明中使用的聚乳酸,其相对粘度(η_{rel})为 2.7~3.9。低于此范围,聚合物的耐热性不好,不能得到足够的拉伸强度,反之,如果过高,就必须提高纺丝温度,使纺丝时的热老化增加。优选为 2.7~3.0。

[0488] 在芯成分中使用的聚乳酸以 L-乳酸、D-乳酸或者作为乳酸二聚体的 L-丙交酯、

D- 丙交酯, 或者内消旋丙交酯作为原料, 但重要的是, L- 异构体的比例必须在 98 摩尔%以上。如果 L- 异构体的比例低于此值, 就成为非结晶结构, 在制造工序中不会进行取向结晶, 得到的纤维的物性差。特别是拉伸强度显著下降, 不可能在实际中应用。

[0489] 在鞘成分中使用的聚乳酸, 为了和芯部的聚乳酸有熔点差, L- 异构体的比例要在 96 摩尔%以下。L- 异构体的比例优选为 95 ~ 91 摩尔%。

[0490] 另外, 为了使鞘部具有熔融黏着性, 优选使用熔点比芯成分中使用的聚乳酸低的、通过尿烷键而使由 1,4- 丁二醇和琥珀酸合成的聚丁二酸丁二醇酯聚合物高分子量化的聚合物以 10 ~ 50 重量%掺混的聚合物, 如果在 50 重量%以上, 长丝之间的熔融黏着性过高, 产生无纺布在热辊上熔融等问题, 使纺丝的生产率不足。

[0491] 在本发明中使用的聚合物, 在无损本发明效果的范围内, 在必要时可以添加润滑剂、氧化稳定剂、热稳定剂等各种添加剂。

[0492] 芯鞘的比例必须使芯鞘面积比为 1 : 1 ~ 5 : 1。如果鞘成分比这个数值大, 则拉伸强度不够, 长纤维无纺布容易熔融粘着热辊, 效率不良。而如果芯成分大于此数值, 则长丝之间的熔融粘着不充分, 拉伸强度下降, 长纤维无纺布会发生起毛现象。

[0493] 本发明长纤维无纺布的平均纤度优选为 1 ~ 15dtex。超过 15dtex 时, 在制造时冷却性能不佳, 有损坏长纤维无纺布柔软性的实际问题。而不足 1dtex 时, 在纺丝时经常发生断丝生产率低下。

[0494] 下面说明本发明的第三方面。在本发明中使用的聚乳酸如前所述, 必须使用与在第二方面使用的同样的聚乳酸。

[0495] 另外, 在本发明鞘成分中使用的掺混聚合物, 是通过尿烷键而使由 1,4- 丁二醇和琥珀酸合成的聚丁二酸丁二醇酯聚合物高分子量化的聚合物。

[0496] 将这样的聚合物与聚乳酸的掺混物作为鞘成分的情况下, 此掺混物的比例必须使聚乳酸占 50 ~ 90 重量%。如果聚乳酸不足 50 重量%, 则长丝之间的熔融黏着性过强, 成为片状, 长纤维无纺布熔融粘着加热辊使生产率下降。而另一方面如果聚乳酸超过 90 重量%以上, 长丝之间的熔融黏着性不足, 长纤维无纺布会发生起毛现象, 拉伸强度低, 不能实际使用。

[0497] 本发明的芯鞘比例必须使芯鞘面积比为 1 : 1 ~ 5 : 1。如果鞘成分比这个数值大, 则拉伸强度不够, 容易熔融粘着加热辊, 效率不良。而如果芯成分大于此数值, 则长丝之间的熔融粘着不充分, 拉伸强度下降, 长纤维无纺布会发生起毛现象。

[0498] 上述三个方面的长纤维无纺布, 优选其平均纤度优选为 1 ~ 15dtex, 单位面积的重量为 10 ~ 200g/m², 纵向拉伸强度为 30N 以上。另外, 单位面积的重量在此范围内, 则柔软性能好, 如果纵向拉伸强度在此范围内, 则在各种加工工序中就不存在问题。

[0499] 本发明的长纤维无纺布可以用以下的方法制造。一边以牵引速度为 3000 ~ 6000m/ 分钟进行牵引, 一边拉伸着织造, 在移动着的金属性铺垫支撑件上铺垫和堆积, 再用加热辊在 100 ~ 150℃的辊温下使长丝部分熔融粘着, 就得到了长纤维无纺布。

[0500] 在此牵引速度的范围内, 可充分进行取向结晶, 效率良好。

[0501] 辊温优选在 100 ~ 150℃。在 150℃以上, 由于接近芯成分中使用的聚乳酸的熔点, 无纺布容易熔融粘着加热辊使生产率成为问题。

[0502] (实施例)

[0503] 下面以实施例具体说明本发明。首先介绍聚合物物性的分析方法。这里没有叙述的,前面已经介绍过了。

[0504] (拉伸强度的测定)

[0505] 采集 5cm x 约 20cm 的试样片,在拉伸试验机上以 10cm 的夹钳距,20cm/ 分钟的拉伸速度进行测试,测定在试样断裂时的负荷 (N)。

[0506] 按以下方式进行纺丝效率的评价和测定。

[0507] (生产率的评价)

[0508] ○ :纺丝性,加热辊通过性能良好,生产率极好。

[0509] × :纺丝性,加热辊通过性能不好,不能连续生产。

[0510] (实施例 9-1 ~ 9-3)

[0511] 实施例、比较例的制造条件是在 230℃ 的纺丝温度下、以 3000m/ 分钟的牵引速度,在移动的金属制铺垫支撑件上铺垫、堆积,在 145℃ 的辊温下,制造出平均纤度 2.2dtex,单位面积的重量 30g/m² 的长纤维无纺布。

[0512] 表 9-1

[0513]

No.9-	实施例			比较例			
	1	2	3	1	2	3	4
芯鞘面积比	1:1	2:1	5:1	1:1	7:1	1:3	2:1
芯PLA的L-异构体 (摩尔%)	98.4	99.2	98.7	98.4	98.4	98.4	98.4
芯 PLA 熔点(℃)	170	172	171	170	170	170	170
鞘PLA的L-异构体 (摩尔%)	94.0	92.0	94.0	97.0	93.0	93.2	92.8
鞘 PLA 熔点(℃)	140	128	140	168	135	138	128
溶液粘度 η_{rel}	3.0	2.6	3.2	2.9	2.7	3.1	2.9
残留锡含量 (ppm)	17	20	13	16	21	13	12
分支结构	无	无	无	无	无	无	有
纵向拉伸强度 (N)	77.4	87.2	94.1	26.5	29.4	18.4	25.6
生产率	○	○	○	×	×	×	×

[0514] 表 9-2

[0515]

No.9-	实施例			
	5	6	7	8
芯鞘面积比	1:1	1:1	1:1	1:1
芯 PLA 的 L-异构体 (摩尔%)	98.3	98.6	98.6	93.8
芯 PLA 熔点(°C)	170	170	171	140
鞘 PLA 的 L-异构体 (摩尔%)	93.7	94.2	93.8	98.6
鞘 PLA 熔点(°C)	140	141	140	171
相对粘度 η_{rel}	2.9	2.3	3.7	2.9
残留锡含量 (ppm)	70	17	16	16
分支结构	无	无	无	无
纵向拉伸强度(N)	19.6	22.5	24.5	19.5
生产率	×	×	×	×

[0516] 由表 9-1、9-2 可以看出,在本发明的条件内得到的长纤维无纺布在强度等物性和生产率方面都是优异的。

[0517] 比较例 9-1 的鞘成分中 L- 异构体比例高,在加热辊上长丝之间有一部分没有熔融,无纺布有起毛现象,效果不好。另外,鞘部面积比 比较小的比较例 9-2 也发生长丝间部分不熔融粘着,所以效果也不好,比较例 9-3 则相反,由于鞘部的面积比较大,在加热辊上无纺布会熔融黏着,效果也不好。

[0518] 使用具有分支结构的聚合物的比较例 9-4,由于具有分支结构而不能得到足够的拉伸强度。

[0519] 残留锡含量比较高的比较例 9-5,在纺丝时会发生解聚,所以纺丝性极差。

[0520] 聚合物粘度低的比较例 9-6 不能得到足够的拉伸强度,反之,聚合物粘度高的比较例 9-7,必须提高纺丝温度,在纺丝时会发生聚合物的热分解,也不能得到具有足够拉伸强度的长纤维无纺布。

[0521] 比较例 9-8 是鞘成分使用了高熔点聚合物的结果,由于鞘成分的熔点高,加热辊上的长丝之间会有部分不熔融黏着,在长纤维热压粘合中会发生起毛,所以生产率恶化,不能得到具有足够拉伸强度的长纤维无纺布。

[0522] 表 9-3

[0523]

No.9-	实施例		比较例	
	4	5	8	9
芯鞘面积比	1:1	2:1	1:1	1:1
芯 PLA 的 L-异构体 (摩尔%)	98.3	98.6	98.5	98.6
鞘掺混率(%)	20	40	5	70
相对粘度 η_{rel}	3.1	2.9	2.9	2.8
残留锡含量(ppm)	13	18	13	16
分支结构	无	无	无	无
纵向拉伸强度(N)	84.2	88.2	15.6	—
生产率	○	○	×	×

[0524] 表 9-3 是改变鞘成分（由 1,4- 丁二醇和琥珀酸合成的聚丁二酸丁二醇酯聚合物通过尿烷键而高分子量化的聚合物（商品名：Bionole, 熔点 110℃））掺混比例的结果。本发明条件内的掺混比例没有问题（实施例 9-4 ~ 9-5），但掺混比提高的比较例 9-9 的无纺布会熔融黏着加热 辊，使得不能生产，掺混比降低的比较例 9-8，在加热辊上长丝间有一部分不熔融黏着，无纺布会起毛，从而效果不好。

[0525] 附图说明

[0526] 图 1 是本发明牵伸工序的概略图。

[0527] 图 2 是现有的牵伸工序的概略图。

[0528] 图中的符号：1、2 是滚筒加热器，10 是未牵伸丝，20 是牵伸丝，21 是滚筒加热器，22 是平板加热器，23 是冷滚。

[0529] 产业上应用的可能性

[0530] 由本发明可以提供效率优良、纤维的物性优异，在工业生产中没有实用问题的聚乳酸制成的纤维制品及其制造方法。

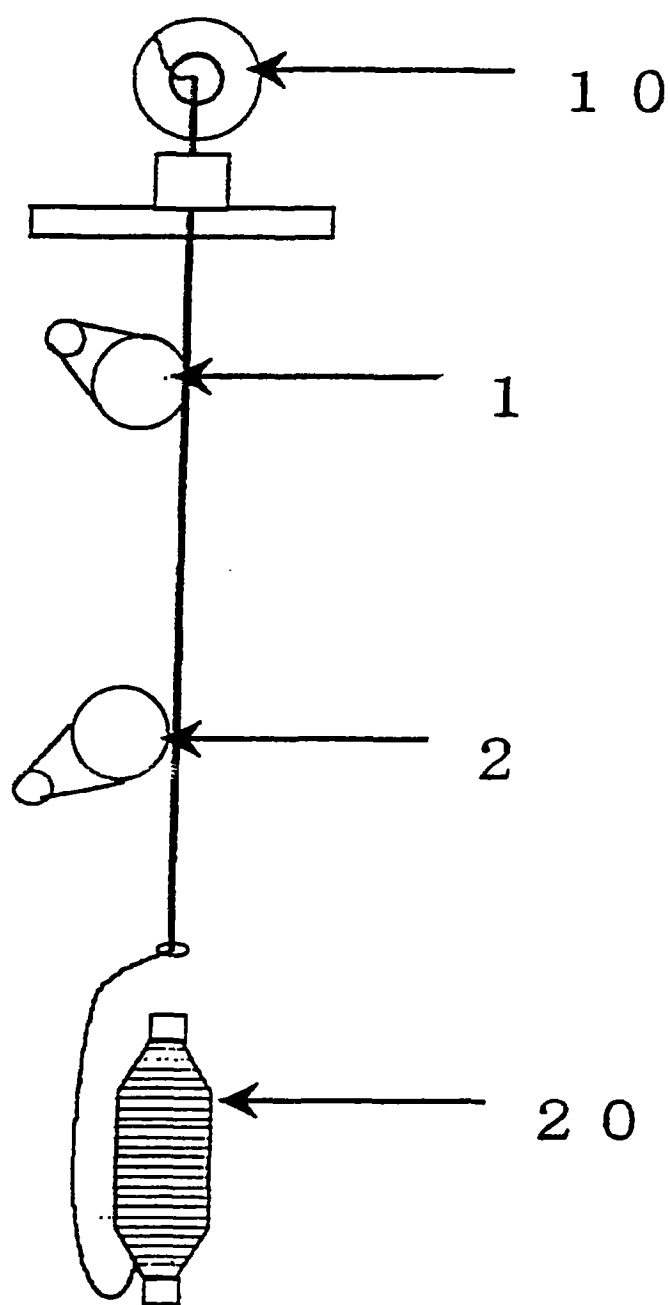


图 1

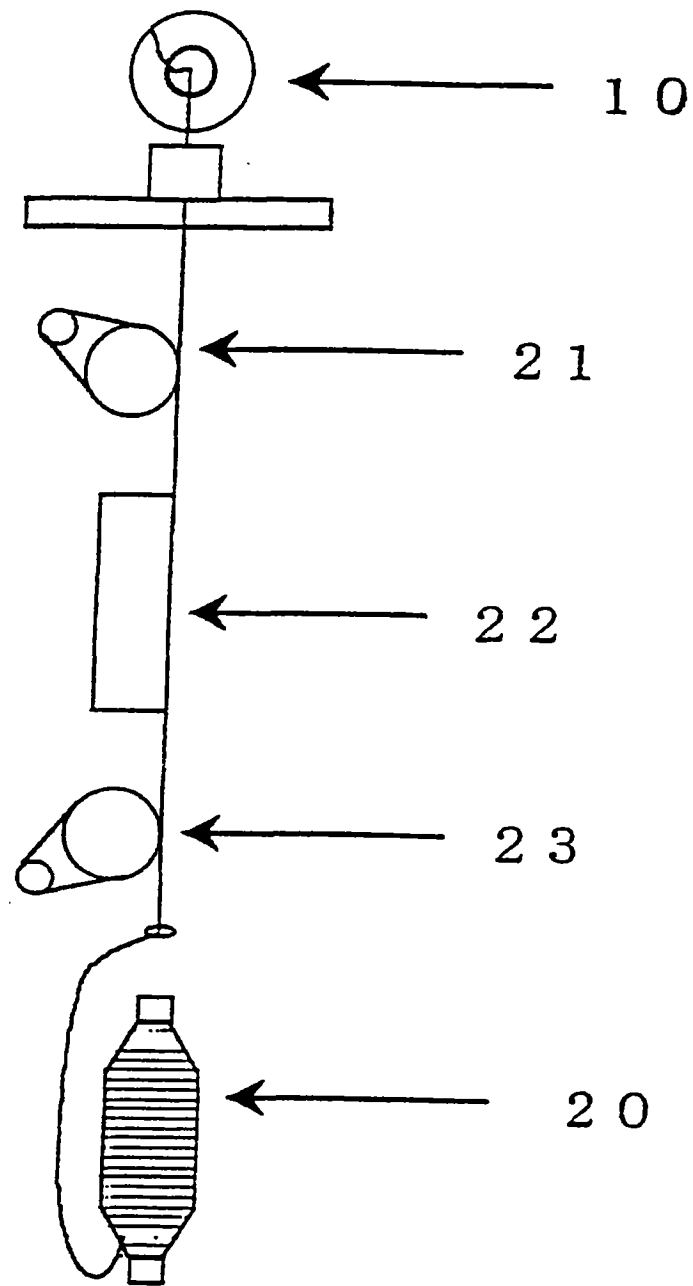


图 2