



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94190665.5

[43]公开日 1995年12月27日

[51]Int.Cl⁶

C08G 63/06

[22]申请日 94.9.8

共同申请人 株式会社島津制作所

[30]优先权

[72]发明人 近藤义和 松井雅男 吉留英雄
大崎拓司 梶山宏史 小关英一
藤井康宏

[32]93.9.9 [33]JP[31]224767 / 93

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

[32]94.5.6 [33]JP[31]117490 / 94

代理人 全 菁

[32]94.5.6 [33]JP[31]117491 / 94

C08G 63/664 C08G 63/688

[32]94.5.6 [33]JP[31]117492 / 94

C08G 63/91 D01F 6/62

[32]94.5.6 [33]JP[31]117493 / 94

D01F 6/84 D01F 6/86

[32]94.5.6 [33]JP[31]117494 / 94

D01F 6/92 D01F 8/14

[32]94.5.18 [33]JP[31]129565 / 94

[86]国际申请 PCT / JP94 / 01489 94.9.8

[32]94.6.22 [33]JP[31]164747 / 94

[87]国际公布 WO95 / 07311 日 95.3.16

[32]94.7.21 [33]JP[31]192087 / 94

[85]进入国家阶段日期 95.5.9

[71]申请人 钟纺株式会社

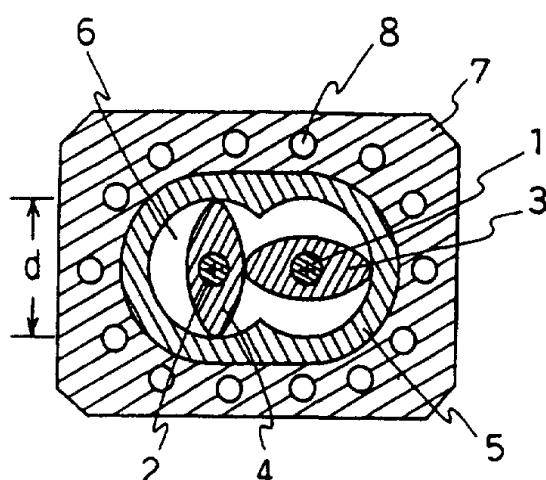
地址 日本东京

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 生物分解性聚酯共聚物、使用它的成
型品及该成型品的制法

[57]摘要

本发明涉及以乳酸成分为主成分，将它和PEG、脂肪族聚酯或含有磺酸基的酯形成性化合物共聚合而成的平均分子量为50000以上的生物分解性聚酯共聚物、使用它的复合纤维等成型品、及该成型品的制法。



(BJ)第1456号

权 利 要 求 书

1. 生物分解性聚酯共聚物，它是以 L—乳酸和/或 D—乳酸成分为主成分，该乳酸成分和，(A) 数均分子量为 300 以上的聚乙二醇(PEG) 成分，(B) 脂肪族聚酯成分及 (C) 含有磺酸基，并具有 2 个酯形成性基的芳香族化合物成分中的至少一种成分共聚合而成，平均分子量为 50000 以上的生物分解性聚酯共聚物。
2. 根据权利要求 1 所述的生物分解性聚酯共聚物，其中，以上述 L—乳酸和/或 D—乳酸成分为主成分，数均分子量为 300 以上的聚乙二醇成分共聚而成的生物分解性聚酯共聚物，是由 L—乳酸和/或 D—乳酸成分为 99.9~85 重量% 和，数均分子量为 300 以上聚乙二醇成分 0.1~15 重量% 共聚合而成，而且其熔点为 110℃ 以上。
3. 根据权利要求 1 所述的生物分解性聚酯共聚物，其中，以 L—乳酸和/或 D—乳酸成分为主要成分，脂肪族聚酯成分共聚而成的生物分解性聚酯共聚物，是由 L—乳酸和/或 D—乳酸成分 99.5~85 重量% 和脂肪族聚酯成分 0.5~15 重量% 共聚合而成，平均分子量为 80000 以上，而且熔点为 110℃ 以上。
4. 根据权利要求 1 所述的生物分解性聚酯共聚物，其中，以 L—乳酸和/或 D—乳酸成分为主要成分，与含有磺酸基，并具有 2 个酯形成性基的芳香族化合物成分共聚合而成的生物分解性聚酯共聚

物，是由 L—乳酸和/或 D—乳酸成分 99.5~80 重量% 和含有磺酸基并具有 2 个酯形成性基的芳香族化合物成分 0.5~20 重量% 共聚合而成。

5. 生物分解性聚酯共聚物熔融成形而成的成形品，它是由以 L—乳酸和/或 D—乳酸成分为主要成分，该乳酸成分和 (A) 数均分子量为 300 以上的聚乙二醇成分，(B) 脂肪族聚酯成分以及 (C) 含有磺酸基，并具有 2 个酯形成性基的芳香族化合物成分中的至少一种成分共聚合而成，平均分子量为 50000 以上的生物分解性聚酯共聚物熔融成形而成的成形品。

6. 根据权利要求 5 所述的成形品，其中，上述熔融成形而成的成形品，是具有熔点 Ta 的生物分解性聚酯共聚物 (甲) 和生物分解性聚酯共聚物 (乙) 组成的复合纤维，上述生物分解性聚酯共聚物 (乙) 具有比 Ta 低 10℃ 以上的熔点或者是非晶性没有熔点。

7. 根据权利要求 5 所述的成形品，其中，上述熔融成形而成的成形品，其鞘是由生物分解或者在中性水或水溶液中的加水分解所引起的劣化速度较小的难分解性聚酯共聚物组成，其芯是由劣化速度为上述鞘的劣化速度 2 倍以上的生物分解性聚酯共聚物组成，而且芯鞘两成分都是分子取向而成的。

8. 根据权利要求 5 所述的成形品，其中，上述熔融成形而成的成形品，是上述生物分解性聚酯共聚物和，含有来源于芳香族化合物的成分为 40 重量% 以上的纤维形成性聚酯共聚物复合而成的纤

维，是上述纤维形成性聚酯共聚物在单纤维横断面内被上述生物分解性聚酯共聚物分离成许多段，而且，该生物分解性聚酯共聚物至少占有纤维表面的一部分的可以分解的复合纤维。

9. 生物分解性聚酯共聚物成形品的制法，其特征在于，将以 L—乳酸、D—乳酸和/或它们的环状二聚物（丙交酯）成分为主成分，该乳酸成分和，(A) 数均分子量为 300 以上的聚乙二醇成分、(B) 脂肪族聚酯成分及 (C) 含有磺酸基、并具有 2 个酯形成性基的芳香族化合物成分中至少一种成分的混合物以熔融状态连续聚合，制得平均分子量为 50000 以上的生物分解性聚酯共聚物后，不经过固化·碎粒化，直接导入成形机熔融成形。

10. 根据权利要求 9 所述的生物分解性聚酯共聚物成形品的制法，该方法是，将 L—乳酸、D—乳酸和/或它们的环状二聚物（丙交酯）99.5~85 重量% 和数均分子量为 300 以上的聚乙二醇 0.1~15 重量% 以熔融状态连续共聚合，将所得平均分子量至少为 70000 的生物分解性聚酯共聚物不经过固化·碎粒化，直接导入喷丝头进行熔融纺丝，然后进行至少 3 倍以上的拉伸、热处理，至少保持平均分子量为 70000，至少提供 3g/d 纤维强度。

说 明 书

生物分解性聚酯共聚合物、
使用它的成形品及该成形品的制法

本发明涉及可用于纤维、薄膜、容器等中使用的、在强韧性、分解性、耐热性及染色性方面进一步改善的具有广泛使用性的新型生物分解性聚酯共聚合物，使用它的在强韧性等力学特性方面进一步改善的成形品（例如具有生物分解性，适于制造无纺布等纤维结构物的聚乳酸纤维，具有受控生物分解性或在中性环境中的加水分解性的复合纤维，在中性或弱碱性的环境中，也能容易分解，可极细纤维化、超极细纤维化或特殊断面纤维化的复合纤维，使用它们的纤维结构物）以及该成形品的制法。

可在自然环境中通过微生物等分解的生物分解的生物分解性和/或在中性环境中加水分解、最终成为二氧化碳和水的完全循环型分解性聚合物，从环境保护观点来看，近年引起注意。

这类聚合物中，作为可熔融成形的生物分解性聚合物，例如已知聚羟基丁酯（以下称 PHB）、聚己内酯（以下称 PCL），以及聚乳酸。

然而，PHB，为了进行微生物的生物合成，在聚合物的收集和精

制方面需要相当大的能量，不仅制造成本过高，而且很难控制分子量和结晶性，因而成形困难，而且成形品的透明性恶化等成形品的物性控制也困难，当前的状况是很难提供相应于工业规模的廉价用途的性能和成形性。

此外，PCL 的熔点为 60℃，熔点过低，因而使用中的蠕变大，制品的形态稳定性差，由于使用温度而使强度大大降低，实际使用时是大问题，成为障碍。

另一方面，聚乳酸的价格较便宜，熔点也为 178℃，是一种具有足够耐热性的热塑性树脂，可熔融成形因而可期待作为衣料用及工业用纤维，而且是实用上优良的生物分解性聚合物，但它具有以下问题，即①聚乳酸的均聚物其结果性过高，因而熔融成形性差，而且制得的成形品、薄膜、纤维等没有足够的强韧性，而且较脆，冲击强度低（具有刚硬的结晶构造），②染色性差，③聚乳酸的分子量不能充分提高，④一旦加热聚乳酸则会使其分子量降低，使最终产品的强度等性能恶化，而且由聚乳酸制造实用的衣料用及工业用纤维的技术尚未确立，⑤作为纤维制品的商品化技术的开发也很缓慢等，还有制造，加工方面的问题。

因而，以前不太了解具有生物体适合性的手术线（缝合线）等这类极有限的用途。

特开平 1—163 135 号公报中公开了，通过将分子量为 300~10000 的乳酸聚合物或共聚物，和分子量为 150~10000 的聚乙二醇

(以下称 PEG)，按照相对于聚乳酸的 PEG 的当量比为 0.3~5.0(30~500%)，进行反应制得的、可放入生物体内的药物缓慢释放性基材。

然而，所得共聚物，作为在生物体内使用是主要目的，其软化点(在热板上用玻璃棒开始能够拉丝的温度)为-10~60℃左右，软化点极低，其分子量从上述软化点、反应原料的配合比及生成物的性状(膏糊状或蜡状)等来看，可推定最高也只有 10000~20000 左右，无论如何也得不到通用性和强韧性优良的成形品。

特开昭 63—69825 号公报中公开了，由聚乳酸段 70~97% (重量%，以下相同) 和聚氧乙烯二羧酸段 3~30% 组成的嵌段共聚物，并且叙述了使用聚氧乙烯二羧酸酯，在乳酸的环状二聚物(以下称丙交酯)聚合时一旦使 PEG 反应，则在 PEG 末端的羟基妨碍聚合，故只能获得聚合度低的聚合物。

而且，即使使用聚氧乙烯二羧酸酯，在特开昭 63—69825 号公报的实施例中，也只获得了分子量最高为 31000，薄膜的抗拉强度也仅只 2.8kg/mm² (为本发明制品的 1/10 左右) 的产品。而且，聚氧乙烯二羧酸酯的成本比 PEG 高得多，从广泛实用性来看，是不能充分满足的。

除了如上述具有生物分解性的聚合物，以及由该聚合物制成的人造纤维外，天然纤维的棉、羊毛、丝等也具有生物分解性，但强度、纤度、长度有限，因而其用途受到限制。

一般说来，天然纤维的缺点是若在细菌丰富的土中或水中保持1~3个月左右即进行分解，制品的寿命过短。

因而强烈希望，能制造任意粗度和长度制品的人造纤维，并具有根据需要的分解速度或劣化速度。

此外，通过化学处理分解，例如可超极细纤维化的复合纤维也被广泛利用。例如特开昭57-29610号公报，特开昭59-187672号公报，特开平1-292124号公报中叙述了，用强碱（氢氧化钠等）水溶液处理后加水分解聚酯类即可分解的复合纤维；特开昭61-282445号公报等中提出，通过用溶剂（烃、极性溶剂、卤化合物等）来溶解除去可溶解的聚合物（例如聚苯乙烯）即可分解的复合纤维。

然而，这些以前的可分解复合纤维，由于在分解时使用强碱水溶液和有机溶剂，因而在安全和环境保护方面有许多问题。

例如，碱加水分解中，使用高浓度（例如1%以上，具体为3~10%左右）的氢氧化钠水溶液等，因而为了中和处理后的废水而需要大量的酸。而且分解生成物（对苯二甲酸钠等）的生物分解速度小，成为环境污染源。

同样，在使用溶剂时，溶剂和被溶解的聚合物，从废水中完全回收是困难的，因此成为环境污染源。而且使用危险的强碱水溶液和溶剂，对其废水进行处理时。不仅有作业上的困难，而且需要高价设备和运行成本，经济上也是不利的。

本发明的目的在于提供一种改进成形性及强韧性、改进分解速度、冲击强度和/或染色性，而且具有足够的耐热性、较价廉、可在广范围用途中使用的新型聚乳酸共聚物（生物分解性聚酯共聚物）。

本发明的第二个目的在于提供一种，将上述聚乳酸共聚物熔融成形而成的成形品（例如在具有生物分解性的同时还具有热熔粘结性、适于制造完全循环型生物分解性无纺布和编织布等纤维结构物的热熔粘结性聚乳酸共聚物纤维；提供一种可在广范围内根据需要控制其寿命（使用期限），而且具有在使用期间的强度和物性劣化较少，但在一旦达到其寿命时则急速劣化的极为良好的劣化特性的高可靠性的新型生物分解性或中性环境下具有加水分解性的纤维；中性或弱碱性环境下容易分解，而且分解生成物可通过生物容易分解从而可防止环境污染、资源浪费少、成本方面也有利的改进过的新型可分解的复合纤维以及应用它的纤维结构物）。

本发明的第三个目的在于提供一种，成形性及强韧性有所改进，而且可以低成本在广范围用途中使用的强度大的聚乳酸共聚物成形品的新颖制法。

以下说明简图。

图1是作为本发明的生物分解性聚酯共聚物制造中适用的连续聚合机的2轴混炼挤压机（以下也称2轴混炼机）的横断面说明图。

图2是作为本发明的生物分解性聚酯共聚物制造中适用的连续聚合机的2轴混炼挤压机的纵断面说明图。

图 3 是本发明的生物分解性聚酯共聚物制造中适用的 2 轴搅拌反应机的横断面说明图。

图 4 是本发明的生物分解性聚酯共聚物制造中适用的 2 轴搅拌反应机的平面说明图。

图 5 是作为本发明的成形品中一种的芯/鞘型复合纤维一例的横断面说明图。

图 6 是作为本发明的成形品中一种的芯/鞘型复合纤维另一例的横断面说明图。

图 7 是作为本发明的成形品中一种的芯/鞘型复合纤维另一例的横断面说明图。

图 8 是作为本发明的成形品中一种的芯/鞘型复合纤维另一例的横断面说明图。

图 9 是作为本发明的成形品中一种的芯/鞘型复合纤维另一例的横断面说明图。

图 10 是作为本发明的成形品中一种的芯/鞘型复合纤维另一例的横断面说明图。

图 11 是作为本发明的成形品中一种的芯/鞘型复合纤维另一例的横断面说明图。

图 12 所示曲线表示，作为本发明成形品的纤维和比较例的纤维加水分解试验中强度保持率与时间之间依存关系的一例。

图 13 是表示作为本发明成形品的复合纤维（2 分割复合纤维）

横断面结构的一例的横断面说明图。

图 14 是表示作为本发明成形品的复合纤维（辐射状复合纤维）横断面结构的一例的横断面说明图。

图 15 是表示作为本发明成形品的复合纤维（辐射状复合纤维）横断面结构的另一例的横断面说明图。

图 16 是表示作为本发明成形品的复合纤维（辐射状复合纤维）横断面结构的另一例的横断面说明图。

图 17 是表示作为本发明成形品的复合纤维（多芯复合纤维）横断面结构的一例的横断面说明图。

图 18 是表示作为本发明成形品的复合纤维（花瓣状复合纤维）横断面结构的一例的横断面说明图。

图 19 是表示作为本发明成形品的复合纤维（多海岛状复合纤维）横断面结构的一例的横断面说明图。

图 20 是表示作为本发明成形品的复合纤维（嵌镶状复合纤维）横断面结构的一例的横断面说明图

图 21 是表示作为本发明成形品的复合纤维（多重并列型）横断面结构的一例的横断面说明图。

图 22 是表示作为本发明成形品的复合纤维（特殊复合纤维）横断面结构的一例的横断面说明图。

图 23 是表示作为本发明成形品的复合纤维（中空辐射状复合纤维）横断面结构的一例的横断面说明图。

图 24 是表示作为本发明成形品的复合纤维(带芯的辐射状复合纤维) 横断面结构的一例的横断面说明图。

本发明涉及：

以 L—乳酸和/或 D—乳酸成分为主成分，该乳酸成分和，(A) 数均分子量为 300 以上的聚乙二醇 (PEG) 成分，(B) 脂肪族聚酯成分及 (C) 含有磺酸基，并具有 2 个酯形成性基的芳香族化合物（以下也称含磺酸基的酯形成性化合物）成分中的至少一种成分共聚合而成，平均分子量为 50000 以上的生物分解性聚酯共聚物（权利要求 1）；

以上述 L—乳酸和/或 D—乳酸成分为主成分，数均分子量为 300 以上的聚乙二醇成分共聚而成的生物分解性聚酯共聚物，是由 L—乳酸和/或 D—乳酸成分为 99.9~85% 和，数均分子量为 300 以上的聚乙二醇成分 0.1~15% 共聚合而成，熔点为 110℃ 以上的权利要求 1 所述的生物分解性聚合物（权利要求 2）；

以 L—乳酸和/或 D—乳酸成分为主要成分，脂肪族聚酯成分共聚而成的生物分解性聚酯共聚物，是由 L—乳酸和/或 D—乳酸成分 99.5~85% 和脂肪族聚酯成分 0.5~15% 共聚合而成，平均分子量为 80000 以上，而且熔点为 110℃ 以上的权利要求 1 所述的生物分解性聚酯共聚物（权利要求 3）；

以 L—乳酸和/或 D—乳酸成分为主要成分，与含有磺酸基，并具有 2 个酯形成性基的芳香族化合物成分共聚合而成的生物分解性

聚酯共聚物，是由 L—乳酸和/或 D—乳酸成分 99.5~80% 和含有磺酸基并具有 2 个酯形成性基的芳香族化合物成分 0.5~20% 共聚合而成的权利要求 1 所述的生物分解性聚酯共聚物（权利要求 4）；

以 L—乳酸和/或 D—乳酸成分为主要成分，该乳酸成分和（A）数均分子量为 300 以上的聚乙二醇成分，（B）脂肪族聚酯成分以及（C）含有磺酸基，并具有 2 个酯形成性基的芳香族化合物成分中的至少一种成分共聚合而成，平均分子量为 50000 以上的生物分解性聚酯共聚物熔融成形而成的成形品（权利要求 5）；

上述熔融成形而成的成形品，是具有熔点 Ta 的生物分解性聚酯共聚物（甲）和生物分解性聚酯共聚物（乙）组成的复合纤维，上述生物分解性聚酯共聚物（乙）具有比 Ta 低 10℃ 以上的熔点或者是非晶性没有熔点的权利要求 5 所述的成形品（权利要求 6）；

上述熔融成形而成的成形品，其鞘是由生物分解或者在中性水或水溶液中的加水分解所引起的劣化速度较小的难分解性聚酯共聚物组成，其芯是由劣化速度为上述鞘的劣化速度 2 倍以上的生物分解性聚酯共聚物组成，而且芯鞘两成分都是分子取向而成的权利要求 5 所述的成形品（权利要求 7）；

上述熔融成形而成的成形品，是上述生物分解性聚酯共聚物和，含有来源于芳香族化合物的成分为 40% 以上的纤维形成性聚酯共聚物复合而成的纤维，是上述纤维形成性聚酯共聚物在单纤维横断面内被上述生物分解性聚酯共聚物分离成许多段，而且，该生物分

解性聚酯共聚物至少占有纤维表面的一部分的可以分割的复合纤维的权利要求 5 所述的成形品（权利要求 8）；

将以 L—乳酸、D—乳酸和/或它们的环状二聚物（丙交酯）成分为主成分，该乳酸成分和，(A) 数均分子量为 300 以上的聚乙二醇成分、(B) 脂肪族聚酯成分及 (C) 含有磺酸基、并具有 2 个酯形成性基的芳香族化合物成分中至少一种成分的混合物以熔融状态连续聚合，制得平均分子量为 50000 以上的生物分解性聚酯共聚物后，不经过固化·碎粒化，直接导入成形机熔融成形作为特征的生物分解性聚酯共聚物成形品的制法（权利要求 9）；

将 L—乳酸、D—乳酸和/或它们的环状二聚物（丙交酯）99.5~85% 和数均分子量为 300 以上的聚乙二醇 0.1~15% 以熔融状态连续共聚合，将所得平均分子量至少为 70000 的生物分解性聚酯共聚物不经过固化·碎化，直接导入喷丝头进行熔融纺丝，然后进行至少 3 倍以上拉伸、热处理，至少保持平均分子量为 70000，至少提供 3g/d 纤维强度的权利要求 9 所述的生物分解性聚酯共聚物成形品的制法（权利要求 10）。

本发明的生物分解性聚酯共聚物，如上所述，是以 L—乳酸和/或 D—乳酸成分作为主成分，该乳酸成分和，(A) 数均分子量为 300 以上的聚乙二醇成分、(B) 脂肪族聚酯成分以及 (C) 含磺酸基的酯形成性化合物成分中的至少一种成分共聚合而成，平均分子量为 50000 以上的生物分解性聚酯共聚物。

本发明的生物分解性聚酯共聚物中的平均分子量，是指该共聚物的氯仿 0.1% 溶液的 GPC 分析（用聚苯乙烯标准试样定标的分析）的高分子量物（除去分子量 500 以下的部分）的重均分子量。)

上述 L—乳酸和/或 D—乳酸成分（以下也称为乳酸成分），对本发明的生物分解性聚酯共聚物，提供良好的生物分解性、加水分解性，并且是提供强韧性、耐热性及结晶性的成分。

作为与上述乳酸成分形成共聚物的（A）成分的数均分子量为 300 以上的聚乙二醇成分，是为本发明的生物分解性聚酯共聚物提供良好成形性（延伸性—纺丝性）、耐冲击性及亲水性的成分；作为（B）成分的脂肪族聚酯成分，是可控制本发明的生物分解性聚酯共聚物的生物分解速度，控制结晶性（结晶化程度），改善热特性，同时也对该共聚物提供良好成形性（延伸性、纺丝性）的成分；作为（C）成分的含有磺酸基的酯形成性化合物成分，是改善本发明的生物分解性聚酯共聚物的染色性，成为阳离子染料染色性的同时，还提供亲水性，控制生物分解速度的成分。

本发明的生物分解性聚酯共聚物，是乳酸成分（A）～（C）成分中的一种或（A）～（C）成分中的 2 种以上，具体说是（A）成分和（B）成分、（A）成分和（C）成分、（B）成分和（C）成分、（A）成分和（B）成分和（C）成分共聚合而成的共聚物，是以乳酸成分为主成分的共聚物。

所谓以上述乳酸成分为主成分，是指在本发明的生物分解性聚

酯共聚物中含有乳酸成分为 80% 以上、进而是 85% 以上，尤其是 90% 以上，特别是 92% 以上，并且在 99.9% 以下，进而是 99% 以下，尤其是 98% 以下的范围时较佳；其结果是，可获得生物分解性、强韧性、耐热性、生物体适合性均优良的效果。

上述共聚物的平均分子量是 50000 以上，进而是 80000 以上，尤其是 100000 以上，并且最高是 500000 以下，进而是 250000 以下的，从改进成形性（纺丝性、注射成形性）、生物分解性来看是可取的。

上述生物分解性聚酯共聚物的生物分解性，可以将纤维状、薄膜状或板状的试样置于水中、土中、活性污泥中，随时间的经过观察其重量、强度、形状、分子量，由此进行评价。例如，将纤维放在活性污泥中（ASTM）D5271—93 浸渍 6 个月后，其抗拉强度减少到 1/2 以下、优选 1/3 以下，更优选 1/4 以下时，可认为其生物分解性是良好的。

于是，本发明的生物分解性共聚物，是以乳酸成分为主体，将（A）成分～（C）成分共聚合，最好是嵌段共聚合而成的共聚物，因此能保持聚乳酸的高熔点、高强度的特性，而且还可改善耐冲击性、成形性、热稳定性、染色性等。

首先，对乳酸成分与（A）成分的共聚物（以下也称为共聚物（A））进行说明。

共聚物（A）中的乳酸成分与（A）成分的共聚合比率，共聚物（A）中的（A）成分的重量比率为 0.1～15%，较佳是 0.3～10%，更

佳是 0.5~8%。(A) 成分的共聚合比率越高，共聚物变得越柔软且熔点降低，聚合度难以提高。聚合度及熔点的降低，是 (A) 成分的分子量越大其降低程度越轻微。因此，作为低分子量的 (A) 成分，共聚合比率过高则是不利的。例如 (A) 成分的数均分子量为 1000 的情况下，共聚合比率以 0.3~3.9% 为宜；(A) 成分的数均分子量为 3000 的情况下以 0.3~6.8% 为宜；数均分子量为 6000 的情况下以 0.3~9.4% 为宜；数均分子量 10000 的情况下以 0.3~12% 为宜。

通过实验本发明者们发现，(A) 成分的数均分子量 (X) 和优选的共聚合比率 (Y) 之间存在下式 (III) 的关系。

$$0.3 \leq Y (\%) \leq [(X - 300) / 8 \times 10^5]^{1/2} \times 100 + 1 \dots \dots \text{ (III)}$$

共聚物 (A)，与聚乳酸均聚物相比较，具有 (A) 成分的共聚合比率越高其亲水性、碱加水分解速度、生物分解速度越大，杨氏模量等的弹性和熔点等的耐热性降低的倾向。最好是结合使用目的来选择 (A) 成分的分子量和共聚合比率。

作为 (A) 成分，可以并用 2 种以上分子量不同的物质，而作为此时的分子量，使用它们的平均分子量就行。

作为共聚物 (A) 的分子量，从提高成形品（包括薄膜，纤维）的强韧性来考虑，平均分量在 50000 以上为宜，60000 以上较好，80000~300000 更好。如果分子量过大则熔融时的流动性和成形性差，因此从该观点来看，最高分子量为 500000，较好是 400000 以下，更优选 300000 以下。

共聚物(A)中的乳酸成分和(A)成分的结合方式，基本上是在(A)成分末端的羟基上缩合乳酸成分中的羧基，继而在缩合过的乳酸成分中的羟基上缩合下一个乳酸的羧基的结合方式进行结合，还可以根据需要使用后述的第3成分作为链延长剂，此外还可结合生物分解性控制基、微畴结构形成基、染色性改善基、亲水性赋予基等。

这样的共聚物(A)，具有110℃以上的熔点。熔点越高，从耐热性来看是有利的。例如食品容器等成形品，必须能在100℃的沸水中进行杀菌处理，因此熔点必须在110℃以上，130℃以上尤其好。同样，在作为纤维使用的场合，也必须能耐受在100℃下染色或杀菌，因此其熔点应在110℃以上，如有必要，最好是在130℃以上。而且，最好是耐高度杀菌(130℃高压水蒸汽)和高压染色(130℃的高压水浴)，因此最好是熔点在150℃以上。

以下对构成共聚物(A)的乳酸成分及(A)成分进行说明。

乳酸成分，可以包括L—乳酸和/或D—乳酸，进而是它们的环状二聚物(丙交酯)的聚合物单元，也就是聚L—乳酸(以下也称PLLA)单元、聚D—乳酸(以下也称PDLA)单元及L—乳酸和D—乳酸的共聚物(以下也称PL/DLA)单元的任何一种形态都行，但从耐热性来看，以PLLA或PDLA的均聚物单元为好。

是PL/DLA单元的情况下，以少量的，例如5%以下，较好是2%以下，更好是1%以下的光学异构体共聚合而成为佳。PLLA和PDLA

适合用于本发明的任何目的，但用发酵制造原料乳酸的情况下，制造 L-乳酸的方案是高效率的（低成本）。因此优选 PLLA 或以它为主成分的共聚物。如果超过 5% 地使光学异构体共聚合，则聚乳酸的结晶性、耐热性、强度降低过多。

作为构成共聚物 (A) 的 (Λ) 成分，即 PEG，是环氧乙烷的聚合物，而作为加成环氧乙烷的初始物质，包括水或乙二醇、双酚 A、具有碳数为 1~20 的烷基的烷基胺，还有甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、蓖麻油等之类的三元以上的化合物上加成环氧乙烷的物质也包括在上述 PEG 范畴中。作为 (Λ) 成分，还可使用在上述三元以上的化合物上导入了乳酸、乙醇酸、羟基己酸、羟基戊酸、羟基丁酸等羟基酸的聚合物的脂肪族聚酯上加成环氧乙烷而成的物质。

例如含具有分支的 PEG 的情况下，可改善耐冲击性、耐热性。

(Λ) 成分的分子量，按数均分子量为 300 以上是必要的。为了以高聚合度获得高熔点的共聚物 (A)，(Λ) 成分的分子量以高为好，1000 以上，进而是 3000 以上，尤其是 5000~30000，特别是 8000~30000 为好。

共聚物 (A) 中，除了作为主成分的乳酸成分及 (Λ) 成分外，还可以与第 3 成分共聚合。作为这种成分，例如为了与 (Λ) 成分的羟基平衡所使用的二羧酸成分，例如为了改良染色性而使用的具有磺酸基的化合物（如通过与磺基间苯二甲酸（或其金属盐）共聚合，就

可以用碱性染料染色), 具有氨基或酰氨基的化合物(例如通过与氨基酸共聚合, 就可以用酸性染料染色) 等

所谓与上述(A)成分的羟基平衡, 是指乳酸成分的两末端是羧基和羟基, 但是如果往其中加入两末端为羟基的(A)成分(PEG), 则羟基过剩, 羧基全部反应完了, 因而反应停止。PEG的添加量越多, 而且PEG的分子量越小, 则羧基和羟基的摩尔平衡越容易破坏, 只能获得低聚合度的物质。这种不平衡, 通过在聚合反应系中添加与PEG的羟基基本上为等摩尔的二羧酸即可消除。

上述基本上为等摩尔, 是指(A)成分和二羧酸成分其当量比(实质上是摩尔比)为0.8~1.2, 优选0.9~1.1的范围内。当然, 当量比不足0.8或超过1.2的情况下, 也有一定的效果, 可获得其聚合度比不添加时更高的物质。

作为上述二羧酸成分, 例如可列举己二酸、癸二酸、癸烷二羧酸等碳数为4~12左右的脂肪族二羧酸; 间苯二甲酸、对苯二甲酸、萘二羧酸等碳数为8~20的芳香族二羧酸; 它们的酸酐; 它们的甲醇酯, 乙二醇酯等碳数为1~6的低分子量醇的酯类; 氯代苯二甲酸这类卤代二羧酸等都可利用。

上述二羧酸成分的共聚合方法, 例如可以是, 聚合进行到某种程度的阶段(中期或末期), 添加基本上为等当量的苯二甲酸酐并混合, 与2个分子的分子链末端的羟基反应, 可有效地增大分子量。例如己二酸的分子量是146, 因而相对于数均分子量为15000的PEG,

添加约 1% 即可平衡。如果将数均分子量为 15000 的 PEG，相对于乳酸成分为 3% 进行共聚合时，作为平衡剂的己二酸，只用总量的 0.03% 就足够。然而，如果使用数均分子量为 300 的 PEG，为了使之平衡，必须使用大致为总量一半的己二酸。

PEG 和二羧酸成分，如上所述，可以分别加入反应系中，也可以将它们预先反应（聚合）成为聚醚酯之后，再与乳酸、丙交酯和 / 或聚乳酸反应。这种方法也是将二羧酸成分添加到聚合体系中，使之反应的有效方法。同样，相对于二元醇成分为过剩地配合二羧酸成分并使之反应的、羧基多的聚酯的低聚物，例如己二醇 / 己二酸的摩尔比按 1/2, 2/3, 3/4 等配制的己二酸亚己基酯的低聚物也可利用。

这些第 3 成分的共聚含量，具有使所得共聚物 (A) 的熔点降低的倾向，因此共聚含量的范围必须是能使熔点保持在规定范围内，通常在共聚物 (A) 中以 2% 以下，优选 1% 以下的共聚合为宜。

以下，对共聚物 (A) 的制法进行说明。

共聚物 (A)，是通过使用例如带通气孔的 2 轴混炼挤压机或类似于它的具有搅拌及输送功能的装置，以熔融状态将原料及聚合物搅拌、混合、移动、脱气并使之反应后连续取出而制得。

用这种方法制造共聚物 (A)，与以前的间歇法相比较，在短时间内就可以制得分解物和着色少、而且是高聚合度的共聚物 (A)。

2 轴混炼挤压机 (2 轴混炼机)，在并设的、同方向或逆方向旋

转的轴上，安装有许多互相啮合的螺旋（输送部），同样啮合的2叶片状或3叶片状的搅拌元件，而且在筒体（筒状部）上根据需要还可设置1个或多个用于进行供给原料和添加剂、脱气、为减压下进行反应的排气等的通气孔等。

通过2轴混炼机，聚合原料或聚合中及聚合后的聚合物可极有效地搅拌、混合和移动，反应速度相当快。而且，聚合物停滞、或附着的死角几乎没有。

2个轴的搅拌元件、螺旋互相啮合，聚合物等时常相互刮擦（自清洗作用）。

同样，圆筒的内面也由于搅拌元件和螺旋，使聚合物等时常受到刮擦，从而防止长时间的附着。

因此，可获得劣化少的均匀而优良的聚合物。

图1中示出2轴混炼机的横断面说明图的一例。

在图1中，通过2根驱动轴1、2在同方向或逆方向旋转的2翼形（椭圆形）的搅拌元件3、4，刮落附着在相对表面和圆筒5内面的反应物，从而防止聚合物等滞留在一定场所。同时借助于其优良的搅拌能力，使得通过空间6前进的反应物的反应速度加快，而且显著提高其均匀性。7是加热部件，其中设置有载热体用通路8，根据需要，加热或冷却圆筒5。圆筒5的加热也可用电热来代替载热体，冷却也可用空冷。在图中，d表示圆筒5的内径。

图2是2轴混炼机的纵断面说明图（但是，混炼装置是侧面说

明图)。

在图中，驱动轴上安装有相互啮合的螺旋，形成送液部 10，同样安装有相互啮合的搅拌元件，形成混炼部 11。从供给部 9 送入的原料，在 3 个送液部及 3 个混炼部中加热、混合后于圆筒中反应继续移动，从取出口 14 送出。在圆筒 5 上设有 2 个通气孔 12, 13，可以通过惰性气体的供给、排气、真空泵进行减压和原料的追加供给、添加剂的供给等。1 轴的螺旋挤压机也可用于本发明的共聚物(A)的连续聚合，但更希望是上述那种具有优良特性的 2 轴混炼机，图中的 15 是驱动轴。

除上述混炼机型聚合机以外，在 2 个旋转轴上配置许多相互重合的圆板状或类似的搅拌元件，其断面呈圆形、椭圆形或类似形状的横型或纵型罐状反应器，也具有死角少、自清洁作用，可以减压，因而能用于共聚物 (A) 的制造 (连续聚合)。

图 3 中示出装有 2 轴搅拌机的反应容器一例的横断面说明图例。

通过装在图 3 中的 2 个驱动轴 16、17 上的旋转板 18、19，反应物 21 被搅拌、混合，进而附着在旋转板 18、19 上的反应物和聚合物通过空间 22，此时低沸点的反应生成物 (水、醇等)，和残存的单体蒸发，并从排气孔排向体系外。

图 3 中的 20 是反应容器，23 是排气孔。

这种类型的反应器的特征是，可增大反应物的蒸发面积而且容

易大容量化。旋转可以是平面的，也可有凸凹或突起，还可以是多叶片（多翼）形或其上有倾斜呈螺旋型的。

图 4 中示出该反应器的平面说明图。从图中可清楚地看出，装在 2 个驱动轴 16, 17 上的许多旋转板 18、19，是呈相互重合状配置。反应物和聚合物，用送液泵等从右边的入口 24 送入，根据需要可用泵等，从左边的出口 25 送出。根据用于将液面保持一定的液面计的信号，就能很容易地控制送入量。

图 4 的反应容器 20 是将驱动轴呈水平设置的模型，容器中的反应物借助于重力，从入口 24 向出口 25 移动。将搅拌轴呈垂直设置的纵型，同样具有搅拌效果，但很难增大蒸发面积。

2 轴混炼机和装有 2 轴搅拌机的反应器的轴的旋转方向，可以是同方向也可以是反方向，但同方向者其搅拌效果及剪切应力大。图 3 中示出旋转板 18、19 和反应容器 20 的间隔（留空量）稍大的例子，但其间隔狭窄，在断面的中央部与图 1 同样设置缩颈部，增大上部空间 22，设有添加物供给孔，用电热或载热体对反应容器 20 进行加热等各种应用都可采用。

在共聚物（A）的制造（连续聚合）中，还可多个、多段地组合使用上述 1 轴挤压机、2 轴混炼机及 2 轴搅拌反应机。例如为了将粉末或碎片状的聚合原料（乳酸、丙交酯、PEG、防氧化剂，催化剂、添加剂等）熔融、混合、脱水及初期聚合使用第 1 的 2 轴混炼机，其后，在聚合中期及后期使用第 1、第 3 的 2 轴混炼机或 2 轴搅拌反应

机，也可以1部分使用1轴挤压机。

聚合原料，还可以各自预先熔融，分别用计量泵供入聚合装置。

用上述连续聚合法，不足1小时，较好为50分钟内，特别优选在10~30分钟内完成聚合，就可使聚合物的劣化达到最小限度。在上述特开平1—16 3135号公报中叙述了聚合时间为1~10小时，其实施例1中为 $215^{\circ}\text{C} \times 5$ 小时，实施例2中为 $195^{\circ}\text{C} \times 8$ 小时，实施例3中为 $210^{\circ}\text{C} \times 6$ 小时，与这种需要长时间的先有技术相比较，可清楚地得知上述连续聚合法所需时间极短。特别是，若在减压下进行聚合，则可进一步加速反应速度。

如果使用溶剂，则可低温聚合，阻止聚合物的劣化，但在工业生产上成本和安全方面都是不利的。

此外，作为(A)成分的PEG，以0.1~15%、较好为0.3~10%，最好为0.5~8%进行共聚合，则可显著改善所得共聚物的热流动性、聚合操作、尤其是混合、脱气、送液等容易，可制得均匀的品质优良的共聚物。而且，所得共聚物的强度、白度，纺丝性及延伸性都很优良。

制造上述聚合物(A)时，最好使用防氧化剂。

作为(A)成分的PEG是化学性不稳定容易被氧化的化合物，因此如果不使用防氧化剂进行长时间熔融共聚合，就会有一部分分解，难以获得聚合度高的物质(不使用防氧化剂时，聚合过程中PEG分解，产生醛类等)，在聚合体系中添加10~3000PPM左右，优选50

～1000PPM 防氧化剂，就可以防止分解。如果过量使用防氧化剂则会妨碍聚合，因此聚合时希望将其使用量规定为必要的最小限量。

然而，为了提高所得制品的稳定性，进行共聚合时，也可追加混合例如 0.1～3% 左右的防氧化剂。

作为聚合中或聚合后添加的防氧化剂，可使用受阻酚、受阻胺、其它公知的物质。添加率以 10～30000PPM 左右，进而以 50～10000PPM 为宜。

作为上述防氧化剂的具体例子，可列举受阻酚类中是チバガイキ一社制的“イルガハツクヌ”系列，受阻胺类中是该社制的“チヌビン”系列；作为紫外线吸收剂的具体例子，苯并三唑类中是该社制的“チヌビン”系列，以及它们和磷酸盐类稳定剂的混合物的“イルガフオス”系列。同样，还可列举住友化学工业（株）制的酚类防氧化剂“スミライザー”系列，光稳定剂“スミソーブ”等。作为上述以外的防氧化剂，也可使用硫醚类的物质。也可将上述稳定剂 2 种以上并用。从耐热观点来看，最好是分子量大、沸点和升华温度高的物质。例如分子量 500 以上的为宜，700 以上的更好。上述的イルガノツクス1010（分子量 1178）是最佳的例子。作为防氧化剂和紫外线吸收剂，以无毒性、对皮肤无刺激性的安全物质为宜。

制造上述共聚物（A）时，可使用聚合反应用的催化剂。

作为上述催化剂，可使用乳酸及丙交酯的聚合中所使用的催化剂及聚酯聚合中使用的催化剂。例如，作为聚酯聚合用催化剂中的

酯交换催化剂，可列举 Na、Mg 和各种醇类的醇盐，Zn、Cd、Mn、Co、Ca、Ba、Sn 等的脂肪酸盐和碳酸盐、硫酸盐、磷酸盐、Mg、Pb、Zn、Sb、Ge 等的氧化物、氢氧化物、卤代物等。

选择催化剂时，当然要考虑其催化功能，最好还要考虑对生成物不着色并且不形成副反应或聚凝异物等。

催化剂的使用量，相对于酯的量通常为 $10^{-3} \sim 10^{-6}$ 摩尔/摩尔。但最好是结合温度和反应体系适宜地选定。

作为聚酯聚合用催化剂，可使用三氧化锑及氧化锗等通常的催化剂。而且，从乳酸制得丙交酯的反应中，氧化锌、三氧化锑等，内交酯的聚合反应中，四苯基锡、氯化亚锡、二乙基锌、辛酸锡等是众所周知的。

当然，除上述物质外，只要是能增加反应速度，着色和副反应少的优良催化剂都可利用。

一般将乳酸成分熔融聚合的情况下，存在乳酸成分（乳酸和丙交酯）的一部分不反应残存在聚合体系中的倾向。如果这种残存乳酸成分和低分子量低聚物存在于最终制品（成形品、薄膜、纤维）之中，它们就起一种增塑剂的作用，赋予制品以柔软性等这是有利的。然而，一旦残存低分子量物质为过量存在，则有损于制品的质量，在制造工序和使用中浸出而成为故障原因。因此，聚合终了时残存的低分子量物质（分子量 500 以下者）以 20% 以下为宜，较好是 10% 以下，更好是 7% 以下，最好是 5% 以下，特别好是 3% 以下。为了

减少残存乳酸成分和低分子量物质。在聚合的中～后期提高真空度以除去它们，并且追加和混合聚合引发剂（乙二醇、甘油、丙二醇和 PEG、聚丙二醇等的醇类也起引发剂的作用）和聚合催化剂也是有效果的。

聚合终了后的聚合物可以直接纺丝或薄膜化，但是也可在粒化后制成成形品、薄膜或板片及纤维。

进行纺丝时，可用熔融、干式、湿式、干湿式等周知的方法进行纺丝，也可根据需要进行延伸、热处理、卷缩等。尤其是熔融纺丝能以高速、高效率进行，因而是有利的。

制造薄膜等时，用熔融挤压法成膜，如果需要，还可进行延伸、热处理。

制造各种成形品时，也可用熔融挤压法和注射成形法等成形。

来自共聚物 (A) 的薄膜，最好显示出 20kg/mm^2 以上的抗拉强度。来自共聚物 (A) 的纤维，最好显示出 2g/d 以上的抗拉强度。

本发明的共聚物 (A)，与 PLLA 等均聚物相比较，其熔融流动性明显优良，纺丝速度为 3000m/min 以上的高速纺丝的部分取向丝 (POY)，纺丝速度为 4000m/min 以上的高取向丝 (HOY)，纺丝和延伸可连续进行的纺丝锤方式 (SPD)，纺丝和无纺布化同时或连续进行的纺粘型无纺布等工艺流程的适宜性优良，与以前的 PLLA 均聚物对这些高效率纺丝方式的适应性明显低劣有着很大的差异。同样，各种容器、各种部件的挤压成形性，薄膜制造时的成膜性、延伸性

方面，本发明的共聚物（A）也比以前的均聚物优良得多。

以下，对乳酸成分和（B）成分的共聚物（以下也称共聚物（B）进行说明。

共聚物（B）中的乳酸成分和（B）成分的共聚合比率，其共聚物（B）中的（B）成分的重量比率以0.5~15%为宜，优选1.0~10%。（B）成分（脂肪族聚酯）的共聚合比率越高，共聚物越柔软，有熔点降低的倾向。因此，（B）成分的共聚合比率过高是不利的。例如，（B）成分的重均分子量是1000的情况下，共聚合比率为0.5~6.0%，重均分子量是3000的情况下，为0.5~10.0%，重均分子量是6000的情况下，为0.5~12%是有利的。

共聚物（B），与聚乳酸均聚物相比，相应于（B）成分的共聚合比率该共聚物（B）的亲水性、碱加水分解速度、生物分解速度，杨氏模量等的弹性及熔点等的耐热性方面均有变化，因此最好选择适宜的（B）成分的分子量和共聚合比率。

作为（B）成分，可以并用2种以上分子量不同的，但作为此种情况下的分子量，与（A）成分的情况相同，用它们的平均分子量就行。

作为共聚物（B）的分子量，从成形品（薄膜、纤维）的强韧性优良观点来看，平均分子量在5000以上，进而60000以上为好，80000~300000尤其好。平均分子量过大则熔融时的流动性和成形性差，从这一观点来看，分子量（由GPC测定的聚苯乙烯换算分子

量)最高为500000,较好为300000以下,尤其好是100000~200000。

作为共聚物(B)中的乳酸成分和(B)成分的结合方式,在(B)成分的两末端是羟基或羧基的情况下,与共聚物(A)的情况相同在(B)成分的末端的基,例如羟基上,与乳酸成分中的基,例如羧基进行缩合,并连接不断地缩合乳酸成分的这种结合形式进行结合。因此,在这种情况下,作为第3成分,与共聚物(A)的情况相同,使用二羧酸成分或二元醇成分,对成为高分子量是有利的。

另一方面,(B)成分的一个末端是羟基,另一个末端是羧基的情况下,和乳酸成分相同地进行反应,根据反应方式可获得无规则或嵌段型的共聚物(B)。在这种情况下,即使不使用二羧酸成分和二元醇成分,也能成为高分子量。

这种共聚物(B),具有110℃以上的熔点,熔点越高越好,其理由与共聚物(A)的情况相同。

以下对构成共聚物(B)的(B)成分进行说明。乳酸成分与共聚物(A)的情况相同,因而省略说明。

作为构成共聚物(B)的(B)成分—脂肪族聚酯中,包括二羧酸和二元醇通过酯键缩合而成的物质,和羟基酸自己缩合而成的物质。

(B)成分中,二羧酸和二元醇通过酯键缩合而成的物质的结构一例,可用通式



表示，但最好是至少 1 个末端具有羟基 (OH)。

上述通式中的 n、m 通常是 2 以上，优选 2—12。

上述通式中的 p，通常是 10 以上，较好是 30 以上，最好是 50~100。p 不足 10 时，聚合时的耐热性和共聚合比率不能提高，不能充分改性。然而，一旦超过 200，则聚合时的粘性变高，难以进行均匀地聚合，所得共聚物 (B) 的物性易产生偏差。

作为上述通式中的酸成分，例如可列举己二酸、马来酸、亚麻酸等有机二羧酸；作为醇成分，例如可列举乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、二甘醇、三乙二醇等有机二元醇；作为由它们得到的脂肪族聚酯，例如可列举聚己二酸亚乙基酯、聚己二酸己基酯、聚己二酸亚丙基酯、聚己二酸亚丁基酯。

两末端是羟基的脂肪族聚酯的情况下，随着脂肪族聚酯的共聚合比率的增加，聚合体系中的羟基的摩尔比成比例地增大，羧酸基/羟基的摩尔比偏离 1。于是，聚乳酸单元的聚合度不能充分地增加。只能得到分子量小的、强度弱的聚合物。

因此，将两末端是羟基的普通脂肪族聚合酯作为 (B) 成分使用的情况下，为了使聚合体系中的羟基/羧基的摩尔比接近 1，最好是在聚合体系中添加其它的二羧酸化合物。

作为醇成分，还可使用聚乙二醇、聚丙二醇、聚丁二醇、聚乙

三醇（ポリエチレントリオール）、聚丙三醇、聚丙烯·聚乙三醇等高分子量（数均分子量为 20000 以下，优选 2000~10000）的醇类。进而，还可使用在共聚物（A）中所用的 3 元以上的多元醇上加成环氧乙烷的物质。

与具有分支的脂肪族聚酯的共聚物，能提高耐冲击性、热稳定性。而且，与乳酸成分不同的脂肪族聚酯成分存在于分子链中，因而有可能控制结晶性、生物分解性。在脂肪族聚酯中关于含乳酸成分的物质，可提高引发剂效率，获得更高分子量的均匀乳酸共聚物。

另一末端是羧基的情况下，即使将乳酸与任意量的脂肪族聚酯共聚合，聚合体系中的羧基/羟基之比率也不会变化，聚合度也不会降低，这是其优点。

一末端是羟基而另一末端具有羧基的脂肪族聚酯，可通过羟基羧酸自己缩合或上述二羧酸和二元醇的缩合而获得。

作为两末端上具有羧基的（B）成分，在上述二羧酸和二元醇的缩合中通过提高二羧酸的比率可获得。

（B）成分中，羟基酸自己缩合而成的物质中，还有在醇位置上使环状内酯开环而获得的物质。作为使环状内酯开环的引发物质，水或乙二醇，双酚 A、碳数为 1~20 的烷基胺，还有甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、蓖麻油等之类的 3 元以上的化合物上加成环状内酯而成的物质也包括在上述脂肪族聚酯的范畴中。例如，含有具有分支的脂肪族聚酯的情况下，可改善耐冲击性、热稳定性。

作为上述环状内酯的具体例，可列举乳酸以外的 α -羟基羧酸的环状二聚物、醇酸的环状 2 聚物（乙交酯）、己内酯、葡萄糖-1,5--内酯等。

作为 (B) 成分的脂肪族聚酯的分子量，通常按重均分子量，至少为 1000，较好为 1500，更好是 500~20000。

(B) 成分的分子量低于 1000 时，为了改性需要更多的脂肪族聚酯的共聚合比率，这种情况下，PLLA 的结晶性明显降低，容易使强度降低、耐热性降低、着色增大，这是不利的。

另一方面，当 (B) 成分的分子量超过 20000 时，所得共聚物 (B) 容易氧化，纤维的强度，颜色容易随时间而变化，这是不利的。

共聚物 (B) 的制法，将制造共聚物 (A) 时使用的 (A) 成分换成 (B) 成分，其装置、程序，如果需要而使用的防氧化剂、催化剂等均与共聚物 (A) 的情况大致相同，因而省略说明。

此外，共聚物 (B) 的成形法，用途等也与共聚物 (A) 的情况相同，因而省略说明。

以下，对乳酸成分和 (C) 成分的共聚物（以下称共聚物 (C)）进行说明。

共聚物 (C) 中的乳酸成分和 (C) 成分的共聚合比率，按共聚物 (C) 中的 (C) 成分的重量比率为 0.5~20%，较好为 1~20%，更好是 2~15%，尤其好是 3~10%。(C) 成分的共聚合比率越高，结晶性越降低，脆性减少，冲击强度增大（第 1 效果）。

此外，导入 (C) 成分后引起的重要物性变化，是使分解速度增大（第 2 效果）。分解速度，即使因共聚合而导致结晶化程度降低也能产生，进而可推测磺酸基的亲水性引起的效果尤其大。任何一种情况，与单独的磺酸基相比较，其碱金属盐（钠盐、钾盐等）的效果更显著。

导入 (C) 成分后引起的第 3 效果，是染色性的改良。聚乳酸，可以通过分散染料而染色，但染色的牢固程度（因湿摩擦，加热引起的染料的移动现象）差，作为衣料及非衣料纤维用，希望这方面有所改良。通过导入磺酸基，就可用碱性染料进行鲜明的染色，并改善染色的牢固度。

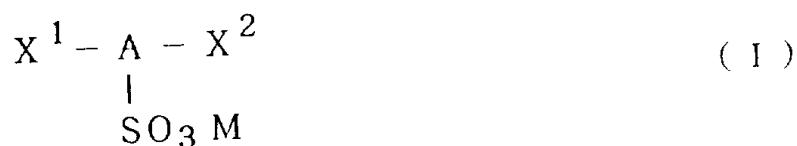
共聚物 (C) 的分子量，按平均分子量为 50000 以上，较好是 60000~300000，更好是 80000~200000。平均分子量不足 50000 时，纤维、薄膜，成形品的强度不足。由于导入磺酸基，熔融粘度增大，因而作为共聚物，可使用较低分子量 (50000~80000) 的物质。

共聚物 (C)，以乳酸作为主成分，即含有 99.5~80%，较好为 80~99%，更好为 85~98%，最好为 90~97%。乳酸成分，包括来源于 L—乳酸、D—乳酸及 L/D—乳酸混合物的物质，但 L/D 共聚物通常是结晶性及耐热性低下，因此其中任何一个的光学活性单体的聚合物是有利的。L 体为主的情况下，通常希望 L 体为 80% (D 体为 20% 以下) 以上，较好为 90% 以上，更好为 95% 以上。同样，D 体为主的情况下，通常希望 D 体为 80% 以上，较好为 90% 以上，更

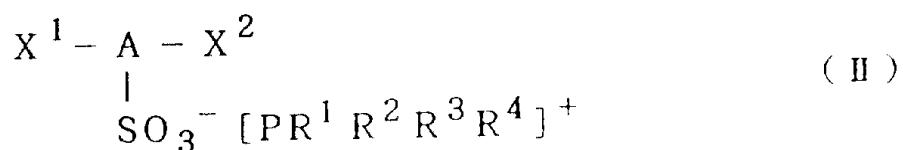
好为95%以上。

以下，对(C)成分进行说明。

(C)成分，例如是通式(I)或通式(II)表示的含磺酸基的酯形成性化合物：



(式中， X^1 、 X^2 是酯形成性基，A表示3价的芳香族基，M表示金属原子或氢原子)



(式中， X^1 、 X^2 是酯形成性基，A表示3价的芳香族基，P表示磷原子， R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 表示碳数为1~15的烷基或碳数为6~20的芳基)。

上述通式(I)表示的化合物的具体例，可列举5—磺基间苯二甲酸(スルホイソフタル酸)钠、5—磺基间苯二甲酸钠二甲酯、5—磺基间苯二甲酸钾、5—磺基间苯二甲酸钾二甲酯、5—磺基间苯二甲酸钾二乙酯、5—磺基间苯二甲酸锂、5—磺基间苯二甲酸锂二甲酯、2—磺基对苯二甲酸钠等金属磺化过的苯二羧酸或其烷基酯(烷

基的碳数为 1~15); 4—钠磺基—2, 6—萘二羧酸、4—钠磺基—2, 6—萘二羧酸二甲酯、4—钠磺基—1, 4—萘二羧酸、5—钠磺基—1, 4—萘二羧酸等的金属磺化过的萘二羧酸或其烷基酯(烷基的碳数为 1~15) 和碳数为 2—8 的低级二元醇的酯类。

上述通式 (II) 表示的化合物的具体例，可列举 3, 5—二羧基苯磺酸四丁基𬭸盐、3, 5—二羧基苯磺酸乙基三丁基𬭸盐、3, 5—二羧基苯磺酸苄基三丁基𬭸盐、3, 5—二羧基苯磺酸苯基三丁基𬭸盐、3, 5—二羧基苯磺酸四苯基𬭸盐、3, 5—二羧基苯磺酸丁基三苯基𬭸盐、3, 5—二羧基苯磺酸苄基三苯基𬭸盐、3, 5—二甲酯基苯磺酸四丁基𬭸盐、3, 5—二甲酯基苯磺酸乙基三丁基𬭸盐、3—羧基苯磺酸四苯基𬭸盐或它们的烷基酯(烷基的碳数为 1~15) 和碳数为 2—8 的低级二元醇的酯等。

上述通式 (I) 或通式 (II) 表示的含磺酸基的酯形成性化合物，可仅 1 种包含在共聚物 (C) 中，也可含 2 种以上。作为优选的上述含磺酸基的酯形成性化合物，可列举 5—磺基间苯二甲酸、5—磺基对苯二甲酸，它们的碱金属等(例如钾、钠、锂和铵或烷基 等) 的盐，和将它们的两末端的羧基通过乙二醇、聚丙二醇等碳数为 2—4 的低级二元醇进行过酯化的物质。

共聚物 (C)，以乳酸成分为主成分，作为共聚合成分含有 (C) 成分，但还可以作为第 3 成分使用公知的二元醇类和二羧酸类。

作为上述二元醇类的例子，例如可列举乙二醇、丙二醇、丁二

醇、己二醇、辛二醇、癸二醇、环己二甲醇、二乙二醇、三己二醇等。

尤其是直链状二元醇，如果碳数在 6 以上也可含有分支链，但如果使纤维的结晶结构过乱则会导致所得纤维的强度和耐热性降低，因此分支链的大小的碳数是 3 为宜，其数为 2 以下更好。

直链二元醇的碳数过多也会使所得纤维的强度和耐热性降低，因此直链状的碳数最高以 15 为宜，最高为 12 则更佳。碳链中也可包含不饱和键。

作为上述二羧酸类的例子，可列举琥珀酸、己二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、对苯二甲酸、间苯二甲酸等二羧酸。

尤其是碳数为 6 以上的 2 官能性羧酸成分，如果直链状的碳数是 6 以上则也可包含分支链，但如果纤维的结晶结构过乱则会导致所得纤维的强度和耐热性降低，因此分支链的大小以碳数在 3 以下为宜，其数为 2 以下更好。

直链状的碳数过多也会使所得纤维的强度和耐热性降低，因此直链状的碳数最高以 15 为宜，最高为 12 则更佳。

这种 2 官能性羧酸类，可列举己二酸、壬二酸、癸二酸等饱和脂肪族二羧酸，富马酸、柠檬酸等不饱和脂肪族二羧酸。

此外，还可使用己内酯、新戊内酯、辛内酯等环状羧酸类。

以下，对共聚物 (C) 的制法，进行说明。

使相对于乳酸成分为 0.5% 以上的磺基间苯二甲酸（スルホイ

ソフタル酸) 共聚合，是相当困难的。这是因为，磺酸基（尤其金属盐）具有吸湿性，含水分率高，在乳酸成分的聚合体系中一旦混入水分，聚合物则会加水分解，故得不到高的聚合度。

然而，将稳定性较高的其它脂肪族聚酯形成成分和磺基间苯二甲酸在充分脱水（真空）状态预先反应，然后将所得含有磺酸基（水分少）的预聚物（低聚物或聚合物）与乳酸反应，就能比较容易地进行共聚合。

在该方法的情况下，含磺酸基的预聚物分子的两末端或一末端最好是羟基。因此，含磺酸基的预聚物通过酯化反应进行合成的情况下，希望羧基和羟基的摩尔比是等摩尔或者羟基以 0.1~30% 左右过剩。

上述含磺酸基的预聚物和乳酸成分，也可在溶剂中聚合，但熔融聚合是最有效的。熔融聚合的情况下，乳酸成分在 220℃ 左右以下的温度进行聚合（过于高温会促进分解反应）。因此，预聚物的熔点在 220℃ 以下为宜，更好是 200℃ 以下。

含有磺酸基的预聚物，可通过用乙二醇、丙二醇、二乙二醇等碳数为 2—4 的低级二元醇酯化通式 (I) 或 (II) 表示的含有磺酸基的酯形成化合物和/或使其酯化物缩合而制得。例如分子量最小的，是对含磺酸基化合物的 1 个分子有 2 个分子的二元醇反应所得的物质，例如双羟基乙基磺基间苯二甲酸酯、双羟基丁基磺基间苯二甲酸酯、双羟基己基磺基间苯二甲酸酯等。如果充分脱水还可以与乳

酸或丙交酯反应。

含有磺酸基的酯形成性化合物2个分子和二元醇3个分子反应而成的物质是低聚物，是上述预聚物的一例。预聚物的重均分子量是700~30000，较好是1000~20000，更好是1000~10000。预聚物中含羧酸基的酯形成性化合物的重量比率一般为10~80%，优选30~60%。

例如，重均分子量为10000、含有磺酸基的酯形成性化合物有率为40%的预聚物的两末端上的羟基成为开始点后丙交酯聚合的情况下，聚丙交酯（聚乳酸）部分的分子量各为80000时，总体的分子量为170000，含有磺酸基的酯形成性化合物的含有率为2.4%。同样，如果聚丙交酯部分的分子量规定为40000，则总体的分子量为90000，含磺酸基的酯形成性化合物的含有率为4.4%。

共聚合物(C)，含有含磺酸基酯形成性化合物，通过使每一个分子有2个酯形成性官能基（羟基，羧基等）的化合物和乳酸成分反应即可制得。特别是，作为含有含磺酸基的酯形成性化合物，并具有酯形成性官能基的化合物，如前所述，最好是使磺基间苯二甲酸和其他的聚酯形成性原料反应后获得的预聚物。而且为了获得分子量大的聚合物，还可在聚合原料中添加少量(1%以下)的3官能成分（甘油、羟基甘氨酸（ヒドロキグリチル酸）、苯三醇等三元醇和偏苯三酸等三羧酸的乙二醇等的末端酯化物等）。

聚合反应，可用熔融法，也可用利用溶剂的溶剂法，从安全性

和效率考虑，以熔融聚合法为佳。

共聚合物 (C) 制造中所用的聚合装置，可以使用能加热、搅拌、真空等的间歇式或连续式反应器。利用丙交酯的加热聚合进行乳酸成分的聚合时，可有效地进行加热、搅拌及反应物的输送，带有还可减压的通气孔的 2 轴混炼挤压机是优选的。根据需要还可将其多个串联结合起来使用。

共聚物 (C) 制造时，根据需要还可配合、混合如上所述的催化剂、防氧化剂、紫外线吸收剂、润滑剂、颜料、着色剂、无机粒子、防带电剂、脱模剂，其它公知的有机或无机添加剂和充填剂。

使用带通气孔的 2 轴混炼挤压机等的共聚物 (C) 的制法，将制造共聚物 (A) 时使用的 (A) 成分换成 (C) 成分，最好换成含 (C) 成分的预聚物等，就可与共聚物 (A) 的情况一样来制造。

制得的共聚物 (C) 的成形法，用途等也与共聚物 (A) 的情况相同，因而省略说明。

以下，对本发明的成形品进行说明。

本发明的成形品，如上所述，是将本发明的生物分解性聚酯共聚物等熔融成形而成的成形品。

作为上述成形品的具体例，例如是由热熔粘合性聚乳酸纤维等中使用的具有熔点 Ta 的生物分解性聚酯 (共) 聚物 (甲) (以下也称为 (共) 聚物 (甲)，所谓 (共) 聚物，是指聚合物和共聚物的总称)、和生物分解性聚酯 (共) 聚物 (乙) (以下，也称为 (共) 聚

合物(乙))组成的复合纤维，上述生物分解性聚酯(共)聚物(乙)具有比Ta低10℃以上的熔点或非结晶性没有熔点的成形品(以下也称为成形品(I))；鞘是由因生物分解或中性水或水溶液中的加水分解而引起的劣化速度小的难分解性聚酯共聚物组成，芯是由具有为上述鞘劣化速度2倍以上的劣化速度的生物分解性聚酯共聚物组成，而且芯鞘两成分同时分子取向而成的成形品(以下也称为成形品(II))；是上述生物分解性聚酯共聚物和，含有来源于芳香族化合物的成分为40%以上的纤维形成性聚酯共聚物复合而成的纤维，上述纤维形成性聚酯共聚物在单纤维横断面内借助于上述生物分解性聚酯共聚物被分离成许多段，而且该生物分解性聚酯共聚物占据纤维表面的至少一部分、是可分解的复合纤维的成形品(以下也称成形品(III))。

上述成形品(I)中的(共)聚合物(甲)，最好是含L—乳酸单元或D—乳酸单元为80摩尔%以上的聚乳酸系共聚物(包含本发明的生物分解性聚酯共聚合物)。

乳酸中，众所周知有作为光学异构体的D体和L体，但如果将两者共聚合则熔点会降低，光学纯度足够低以致变成不显示熔点的非晶性聚乳酸。(共)聚合物(甲)中的乳酸单元的光学纯度(D体或L体的比率)以80摩尔%以上为宜，更好是95摩尔%以上，最好是98摩尔%以上。

与此不同，成形品(I)中所用的(共)聚合物(乙)(可能是本

发明的生物分解性聚酯共聚物)，具有熔点 Tb 的结晶性的(共)聚合物在耐热性优良方面来看是好的，但也可使用没有熔点的非晶性的(共)聚合物。具有熔点 Tb 的情况下，熔点 Tb 是比上述熔点 Ta 低 10℃以上的温度，两者的熔点之差以 10~80℃为宜，更好是 30~60℃。

用于获得熔点低的或非晶性的(共)聚合物(乙)的方法，是调节(共)聚合物(乙)中乳酸单元的光学纯度的方法。也就是，如果降低光学纯度就可以获得熔点低的物质，如果进一步降低则会获得非晶性的物质。

一般，若用发酵法生产乳酸则产生 L 体，因此工业上 L—乳酸可大量生产而且价格低廉，容易取得，而涉及本发明的聚乳酸等(共)聚合物，通常是以 L—乳酸为主体的(共)聚合物。然而，即使是以 D—乳酸为主体的聚合物，也能获得与 L—乳酸的情况下同样物性。

作为成形品(I)中所用的(共)聚合物(甲)和/或(共)聚合物(乙)，也可使用乳酸中共聚有数均分子量为 300 以上的聚乙二醇(PEG)的聚乳酸共聚合物。在这种情况下，聚乙二醇最好按 0.1~15%左右进行共聚合。

(共)聚合物(甲)和/或(共)聚合物(乙)，也可以是脂肪族多元醇(乙二醇、丙二醇、丁二醇、1,6—己二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇、蓖麻油等)、脂环族多元醇(环己二

醇、环己二甲醇、环庚二醇、环庚二甲醇等)、脂肪族多元羧酸(己二酸、癸二酸、癸烷二羧酸、柠檬酸、谷氨酸、天冬氨酸等)、脂环族多元羧酸(环己烷二羧酸、环庚烷二羧酸、环辛烷二羧酸、环十二烷二羧酸等)、脂肪族羟基羧酸(L-乳酸、K-乳酸、乙醇酸、 ϵ -羟基己酸、3-羟基丁酸、4-羟基丁酸、羟基硬脂酸、蓖麻醇酸、苹果酸、丝氨酸等)、脂环族羟基羧酸，芳香族羟基羧酸(羟基安息香酸等)等的具有多官能基的化合物，或内酯(丙交酯、乙内酯、己内酯，葡萄糖内酯等)，环状醚类等的环状化合物等，按0.1~15%，较好为0.1~10%，更好是0.5~7%共聚合而成的物质。通过将这些具有多官能基的化合物或环化合物共聚合，就可以谋求熔融纺丝中共聚物的流动性改善，从而提高纺丝性、操作性。

在本发明中，为了获得均质并有高强度的优质纤维，(共)聚合物(甲)的分子量以50000以上为宜，较好为100000以上，更好为150000以上。为了制成均质的纤维及纤维制品，(共)聚合物(甲)和(共)聚合物(乙)的分子量之差，以50000以下为宜，更好是30000以下。(共)聚合物(甲)和(共)聚合物(乙)的分子量之差一旦超过50000则会有纺丝稳定性等的成形稳定性差的倾向，所得纤维等成形品的质量容易变动，偏差变大，可能损害商品价值。

成形品(I)，是将(共)聚合物(甲)和(共)聚合物(乙)以多层结构复合化的复合纤维的情况下，作为其横断面结构，除芯鞘型外，作为具体例子还可列举出并列型(并置型)、多芯型、多重并

列型（网状型）、同心圆型、偏心圆型、辐射状型等。任何一种情况的横断面结构，都是在纤维表面的至少一部分上露出（共）聚合物（乙）的结构。在纤维表面上不露出（共）聚合物（乙）的情况下，不能发现热熔粘着性，不能达到本发明的目的。因此，复合纤维的横断面结构，在芯鞘型中，芯部分是由（共）聚合物（甲）构成，而鞘部分是由（共）聚合物（乙）构成。

在上述复合纤维中由（共）聚合物（甲）构成的部分的比率，希望是50%以上，较好是60%以上，最好是70%以上，而且是95%以下。上述这样的复合纤维，通常是按照可以获得各种横断面结构而设计的特殊的喷丝头，利用熔融纺丝而制得。

使成形品(I)（热熔化粘接性聚乳酸纤维）络合成为无纺布状后，利用压花机，（共）聚合物（乙）具有熔点时，在比其熔点高但比（共）聚合物（甲）的熔点低的温度下加热加压，故而（共）聚合物（甲）保持原形不变而（共）聚合物（乙）熔融，在其附近的其它纤维与（共）聚合物（乙）熔融粘接，就可制得无纺布。

以下，是成形品（II），但成形品（II）中的复合纤维，是指许多成分在纺丝时一边接合一边纺出，形成单纤维的物质；所谓芯鞘复合，是指芯成分（聚合物）完全被鞘成分（聚合物）包围的复合结构。

图5～图11是表示作为成形品（II）的1种的芯鞘复合纤维各种例子的单纤维横断面说明图。

在图 5~图 11 中, 26 是由难分解性聚酯(共)聚合物组成的鞘, 27、27A 及 27B 是由易分解性聚酯(共)聚合物(可以是本发明的生物分解性聚酯共聚物的(共)聚合物)组成的芯, 28 是中空部分。

用于成形品 (II) 鞘成分的难分解性聚酯(共)聚合物, 一般可从具有①纯度高、②结构的规则性和结晶性高、③较多地含有芳香族成分等特征的聚酯中选择。其半衰期(纤维的抗拉强度成为 1/2 的时间)通常约 1 个月至 10 年的范围内, 尤其是 6 个月~8 年内可很好地使用, 1 年~5 年内最适宜使用。

作为鞘成分用的难分解性聚酯(共)聚合物, 聚 L—乳酸、聚 D—乳酸、聚 L—羟基丁酸酯, 聚 D—羟基丁酸酯等的不含杂质(共聚合成分和混合物)的均聚物, 或杂质含量很少(不足 3%)的改性体是有用的。同样, 芳香族聚酯例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(以下称 PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(以下称 PBT)、聚对苯二甲酸己二醇酯(以下称 PHT)、它们之中共聚合了间苯二甲酸等第 3 成分的共聚物等中, 作为分解性成分共聚有少量(例如 3~30%)脂肪族聚酯成分的共聚物也是有用的。

上述难分解性聚酯(共)聚合物中所用的脂肪族聚酯成分, 可列举①脂肪族醇(例如乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、辛二醇、癸二醇等)以及乙二醇的低聚物类(例如二乙二醇、三乙二醇等)和脂肪族二羧酸(例如琥珀酸、己二酸、辛二酸、癸烷二羧酸等)的组合、②内酯类(例如己内酯、新戊内酯等)以及③羟基羧酸(例

如乳酸、丁酸、戊酸等)等和,例如聚乳酸、多羟基丁酸酯、聚己酸亚乙基酯、聚己酸亚丁基酯、聚己酸亚己基酯、聚己内酯、将它们作为成分的共聚物等。

作为上述鞘成分用的难分解性聚酯(共)聚合物的其它例子,可列举混合有防水性成分而使分解性降低的物质。

作为上述防水性成分,可列举石蜡(液体石蜡、天然石蜡)、蜡类(微晶蜡)、高级脂肪酸酯(硬脂酸丁酯、蓖麻油、乙二醇—硬脂酸酯(脂肪酸乙二醇酯)等)、酰胺蜡(硬脂酸酰胺、棕榈酸酰胺、亚甲基双硬脂酰胺、亚乙基双硬脂酰胺、油酸酰胺、乙磺酸酰胺等)、高级脂肪酸金属盐(硬脂酸盐、月桂酸盐等,尤其是钙盐、镁盐、锌盐等)、尤其是聚乙烯(重均分子量为20000以下,特别是10000以下2000以上)、氧化聚乙烯(含羧基的共聚物、聚乙烯蜡(分子量1500~2000)等)、硅油、硅蜡等。

防水性成分的混合率,最好是在0.1~5%左右,尤其是0.2~3%的范围内。

鞘成分用的难分解性聚酯(共)聚合物,与芯成分熔融复合纺丝这一点对品质、性能、和成本等方面都是有利的,因此,希望是与芯成分用易分解性聚酯(共)聚合物熔点(及熔融粘度)相接近的物质。也就是,希望鞘成分的熔点为100~220℃,尤其是120~200℃。

作为鞘成分用的难分解性聚酯(共)聚合物,使用聚乳酸、聚

羟基丁酸酯等脂肪族聚酯的情况下，未改性（均聚物）时分子量和分子结构的规则性越高的其结晶性越高，分解速度越低。同样，通过以高的倍率延伸来提高取向度、用热处理来提高结晶化程度，就可以使分解速度降低。相反，如果使第2成分和第3成分共聚合使之混合后，使分子结构的规则性降低并使结晶性降低，则分解速度增大。

如上所述，通过变化①聚合物的组成，尤其是脂肪族成分和芳香族成分的比率，②防水性成分的添加，③结晶化度等要素，就可以在广的范围内控制鞘成分的劣化速度。例如，通过将鞘成分在土中埋设时的半衰期按2周、1个月、3个月、6个月、1年、2年、5年、10年等变化，广范围地调节复合纤维的寿命（使用期限），因而能应用于各种用途。

另一方面，成形品（II）的芯成分用的易分解性聚酯（共）聚合物，通常是从①未改性的脂肪族聚酯，②以脂肪族聚酯为主成分的共聚物或混合物，③芳香族聚酯中共聚合或混合有脂肪族聚酯成分，从而赋予分解性的物质等中选择一种分解速度比鞘成分快（2倍以上）的物质。

芯成分用时，为了提高分解速度，使第2成分和第3成分一边混合，一边共聚合，从而降低聚合物的分子结构的规则性是容易的。例如在聚L—乳酸、聚L—羟基丁酸酯等脂肪族聚酯中，共聚合1~50%、尤其是3~20%的光学异构体（D体）单体，就可大大地降低

结晶化程度，并能非晶化。同样，使异种脂肪族成分或芳香族成分共聚合，也可大大地降低结晶性。同样，混合 1~50%，尤其是 3~20% 的同种单体或异种单体的低聚物或异种共聚物，也能很容易地使结晶性降低。

一般，如果将聚合物亲水化，则分解性有增大的倾向，如果疏水化，则有分解性降低的倾向。利用防水性成分的混合来降低分解性的方法，用上述使鞘成分的分解速度降低的各项手段进行说明。反之，利用亲水性成分的导入，可使聚合物的分解速度增大。例如，使具有氨基、亚氨基、酰胺键、羟基、磺酸基、磷酸基、醚键等的化合物共聚合并混合之，就可以增大聚合物的分解速度。例如，通过使 0.5~30% 左右的磺基间苯二甲酸、聚醚、尤其是聚乙二醇共聚合，就可提高分解速度。同样，通过混合 0.5~30% 左右的多糖类、聚氨酸等，就可提高分解速度。

同样，使玻璃转变点 (T_g) 低的成分，例如 T_g 为 20°C 以下、尤其 0°C 以下的成分（例如，聚己内酯、聚己酸亚己基酯、聚亚烷基醚（ポリアルキレンエーテル）等），按 0.5~30% 左右使其一边混合一边共聚合，就能提高聚酯的分解速度。

如上所述，通过改变①聚合物的组分，尤其是脂肪族成分和芳香族成分的比率，②结晶化程度等，③导入亲水性成分和④导入 T_g 低的成分，就可在广范围内控制芯成分的分解速度。例如将其在土中埋设时的半衰期按 1 周、2 周、1 个月、2 个月、6 个月、1 年、2

年等变化，就可结合使用目的来调节经过使用期间后的劣化特性。芯成分的半衰期根据目的而异，但以6个月以下为好，3个月以下为较好，1~3个月尤其好的情况为多。然而，如果芯成分太容易分解，则在鞘破損前由于浸透鞘的水等而使芯分解，因而必须注意。

作为成形品(II)的复合纤维的鞘及芯中所用的(共)聚合物中，还可根据需要配合、混合防氧化剂、紫外线吸收剂、滑润剂、颜料、着色剂、防带电剂、脱模剂，其它公知的添加剂和充填剂。

图5~图11都是成形品(II)的复合纤维的横断面的具体例说明图。图5是同心圆型、图6是偏心型，图7是2芯型、图8是非圆型、图9是多芯异形型，图10是2种易分解性聚酯(共)聚合物(2A)及(2B)成为一体而形成芯的例子，图11是中空型的例子。也就是，成形品(II)的复合纤维的结构，可任意为同心、偏心、单芯、多芯等形式，断面的形状也可任意选择为圆形、非圆形(椭圆、多角形、多叶形、星形、C形、I形、H形、L形、W形、蚕茧形，及类似的形状)、中空形等。

作为成形品(II)的复合纤维的鞘/芯复合比率(断面积比或体积比)，可根据目的和用途进行选择，以 $2/1\sim1/20$ 为好， $1/1\sim1/10$ 更好， $1/1\sim1/4$ 尤其好。复合纤维的寿命，主要是由鞘成分的劣化速度和鞘的厚度来决定。根据目的·用途变更寿命的情况下，作为鞘成分，与其准备许多劣化速度不同的鞘成分，还不如改变复合比以改变鞘的厚度的做法更容易和更有利。为了发挥成形品(II)的

特征，也就是使用中（寿命以前）劣化少，一旦到达寿命则急剧劣化的特性，相对于复合纤维强度的芯成分的给予率为30%以上，更好是40%以上，50%以上尤其好。鞘的厚度（最薄的部分）通常是0.5μm左右以上，100μm左右以下，最好是在1~10μm的范围能最广泛地使用。

为了充分发挥作为成形品（II）的复合纤维的特征，芯成分的劣化速度和鞘成分的劣化速度之比大是有效的。该劣化速度之比必需在2以上，5以上较好，10以上更好，约5~200的范围最好利用。劣化速度，以在土中或水中等分解、劣化时的纤维抗拉强度，为初期（未劣化时）值的1/2的时间，即强度的半衰期（以下称半衰期）作为指标。多数情况下，随着时间流逝其强度（直至半衰期附近），大致成直线地降低，因而可认为半衰期与劣化速度成反比例。劣化速度比，是各自用芯成分及鞘成分，与复合纤维的制造条件基本上相同的条件制造单成分纤维，根据劣化试验求出半衰期，用两成分的半衰期之比的倒数表示。例如半衰期3个月的成分（丙）和半衰期2年的成分（丁）的半衰期比（丙/丁）是1/8，劣化速度比（丙/丁）是8。

当然，劣化速度是根据劣化条件而异的相对的指标。即使同一聚合物，如果试验条件和比较的双方改变，也会成“难分解性”或“易分解性”。因此，劣化速度比是在同一条件下使两成分劣化后求得。根据使用目的，可从埋没在土中的情况下，在堆肥中发酵的情

况下、浸渍在含活性污泥的防水处理槽中的情况下，浸渍在海水中的情况下，浸渍在PH为7.2的37℃的缓冲水溶液（市售品）的情况下（接近人体埋设、在这些环境中改变温度的情况下（促进试验）等中，选择适宜的条件。

在后述的实施例中示出常温（15~25℃）的土壤（田地）中埋没法的例子。

鞘成分和芯成分，采用相对分解速度方面具有差异或大差异的成分。分解速度的差异，如上所述，可通过改变各种要素而获得。但其中，纯度、改性度、结晶性等要素是基本要素。基于这一观点，希望鞘成分的结晶化度比芯成分的结晶化度高5%以上。更希望高10%以上。

同样，希望鞘成分的熔点比芯成分的熔点（非晶性的情况下是软化点）高5℃以上，更希望高10℃以上。

希望芯成分和鞘成分相互牢固地粘接在一起。（当然，即使粘接性不够，成型品（II）的复合纤维其鞘成分也可充分延伸·取向，因而与涂敷法相比较，对摩擦等外力的抵抗力也高得多。）芯成分和鞘成分是同系统的（共）聚合物，因而较容易获得良好的粘接性。尤其是主成分（50%以上的成分）相同，改变副成分的量使之改性的成分的组合，可获得良好的粘接性。例如，均聚物（改性率0%）和以它为主成分的共聚物（改性率2~50%）的组合物多半是粘接性优良的组合。同样，例如改性率为3%的物质和改性率为10%的物质

也是粘接性优良的组合的一例。以 L—乳酸为主成分的聚合物和以 L—羟基丁酸酯为主成分的聚合物其分子结构也近似，粘接性也良好。

图 12 是成形品 (II) 的复合纤维的劣化特性说明图。曲线 29 是劣化速度大的 (半衰期 1 个月) (共) 聚合物 (戊) 的劣化曲线、曲线 30 是劣化速度小的 (半衰期 2.5 年) (共) 聚合物 (己) 的劣化曲线、曲线 31 及 32 是将 (共) 聚合物 (戊) 作为芯，将共聚合物 (己) 作为鞘的复合纤维的劣化曲线。

曲线 31 是鞘的厚度很薄，约 3 个月鞘基本上就被破坏，而芯的劣化急速进行，半衰期约 4 个月的例子。曲线 32，是与曲线 31 相比其鞘较厚、约 5 个月鞘基本上就被破坏从而快速劣化、示出半衰期为 6.3 个月的例子。曲线 31 中寿命 (使用期限) 约为 3 个月，曲线 32 中寿命约为 5.5 个月。从图中可清楚地看出，成形品 (II) 的复合纤维具有在使用过程中不太劣化，而一旦超过寿命即急速劣化的极好劣化特性。另一方面，以前由单成分组成的纤维的劣化，如曲线 29 或 30 那样，存在单纯地进行劣化，使用过程中强度显著降低，而使用后强度却不十分降低的缺点。而且，用涂敷法时，因摩擦等导致的涂敷皮膜的破损容易产生，实际使用时，想获得图 12 中的曲线 31 和 32 那样的曲线是极困难的。

成形品 (II) 的复合纤维的鞘及芯所用的聚合物，为了给纤维以足够的强度，具有足够分子量的聚合物是必要的。一般说来，以脂

肪族成分作为主成分（50%以上）的（共）聚合物，其分子量（本发明生物分解性聚酯共聚合物情况下为平均分子量，其它（共）聚合物情况下是重均子量）300000以上为宜，40000以上较好，60000~300000最好。另一方面，以芳香族成分作为主成分（50%以上）的（共）聚合物，其重均分子量15000以上为宜，20000以上较好，30000~150000更好。

充分延伸的成形品（II）的复合纤维，通常可具有2g/d以上，多数情况下为3g/d以上，优选4g/d以上的强度，6g/d以上的高强度品也比较容易能获得。

成形品（II）的复合纤维的鞘及芯所用的聚合物熔点或软化点，为了能给纤维提供足够的耐热性，100℃以上为宜，120℃以上较好，150℃以上更好。然而，除通常的用途外，低温下使用时，和为了提供加热熔融粘接性目的时，也可以利用熔点或软化点在100℃以下的聚合物。

成形品（II）的复合纤维，可以用熔融、干式、湿式、干湿式等公知的复合纺丝法制造，根据需要，还可进行延伸、热处理、卷缩等。尤其是熔融纺丝法，能以高速、高效率进行，因而是最佳的。特别是，由于将纺丝速度定为3000m/min以上的高速度，因而能获得部分取向丝（POY），5000m/min以上则可成为高取向丝（HOY）。而且，与熔融聚合工序相连接，还可将聚合—纺丝连续化，通过纺锤方式，也可以同时进行纺丝和延伸，效率极高。

如上所述的成形品(II)的复合纤维，具有以下特征：①可利用芯部、鞘部同时延伸或超高速纺丝法等，充分取向、使之结晶化，从而可获得优良的强度，②可容易获得分解速度的控制范围广，而且分解速度低（长寿命）的复合纤维，③容易获得复合结构和鞘的厚度均匀的复合纤维，而且其性能和质量可靠性高，④可通过改变鞘的厚度来容易而自由改变寿命，从而可应用于广泛的目的、用途，⑤将鞘和芯的粘接性好的成分（例如同系统的聚合物）组合，就可防止鞘和芯因摩擦等而剥离、⑥可以高速、高效率制造，在实用性及经济性方面优良等优点。

作为成形品(III)的复合纤维中，不仅是本发明的生物分解性聚酯共聚物，如果是以乳酸成分为主成分的聚酯，也能使用。

所谓以上述乳酸成分为主成分的聚酯，是L—乳酸及/或D—乳酸等乳酸成分50%以上的聚合物，是包括聚L—乳酸均聚物、聚D—乳酸均聚物、L—乳酸/D—乳酸共聚合共聚物及它们之中共聚合和（或）混合有50%以下的第2成分或第3成分的共聚物的概念，是易分解性聚酯（共）聚合物。

乳酸成分的熔融聚合、溶剂聚合及开环聚合时，可添加50%以下能共聚合的第2成分或第3成分等，使之反应后获得以乳酸为主成分的聚酯。

将乳酸成分聚合而成的聚乳酸，通常在干燥情况下是颇为稳定的，但由于中性水、水溶液（盐类等）、生物的作用、弱碱（例如，

pH10 以下，氢氧化钠为 0.1% 以下的水溶液) 容易水解，生成的乳酸进一步通过生物容易分解，最终成为二氧化碳和水。因此，成形品 (III) 的复合纤维，可通过中性或弱碱性水溶液或生物的作用，安全、简便、并且不浪费资源、不污染环境，就可以分解。

作为成形品 (III) 的复合纤维中易分解性聚酯 (共) 聚合物 (包括本发明的生物分解性共聚合物的 (共) 聚合物) 的主成分使用的乳酸，采用 L—乳酸、D—乳酸以及 L/D—乳酸混合物，但用发酵法制得的 L—乳酸价廉而有利。聚 L—乳酸均聚物及聚 D—乳酸均聚物，常常是结晶性高，在中性环境和生物学的作用下分解速度低。因此，为了提高分解速度，在聚 L—乳酸中，例如共聚合 1~50%，较好 3~30%，更好 5~20% 的 D—乳酸是有效的。同样，在聚 D—乳酸中按上述范围共聚合 L—乳酸也是有效的。

同样，还可以通过在聚 L—乳酸或聚 D—乳酸中共聚合 1~50%，优选 3~30% 的形成酯键的第 2 成分，例如与内酯(新戊内酯、己内酯等)、羟基羧酸(乳酸、羟基乙酸等)、二元醇(例如，乙二醇、丁二醇、己二醇、辛二醇、癸二醇等) 和二羧酸(例如，琥珀酸、己二酸、癸二酸等) 组合而成的物质，来提高分解性。

作为上述共聚合成分，以生物学上容易分解的脂肪族化合物，例如乙二醇、丁二醇、己二醇、辛二醇、癸二醇等二元醇，琥珀酸、己二酸、癸二酸等二羧酸，羟烷基羧酸，新戊内酯、己内酯等的脂肪族内酯为佳，聚乙二醇也具有生物分解性，也很好。此外，在以乳

酸成分为主成分的聚合物聚合时，使少量（例如通常为 5% 以下，优选 2% 以下）的多官能性化合物，例如甘油、季戊四醇、偏苯三酸、均苯四甲酸等反应，也可利用在聚合物中具有适度的支链和弱交联的物质。

成形品 (III) 的复合纤维的易分解性聚酯 (共) 聚合物中，还可作为添加剂含有聚乳酸及其共聚物以外的物质。例如可添加脱模剂、流动性改进剂、防水剂、亲水剂、稳定剂、防氧化剂、颜料、着色剂、各种无机粒子，及其它改良剂。

一般，聚乳酸容易水解，熔融聚合后，冷却、固化、碎粒化、干燥再熔融后纺丝时，常常分解而使分子量降低。当然，成形品 (III) 的复合纤维，在后加工阶段，分解除去以乳酸成分为主成分的易分解性聚酯 (共) 聚合物，因此该易分解性聚酯 (共) 聚合物，如果具有能复合纺丝程度的聚合度就足够了。然而，易分解性聚酯 (共) 聚合物，某种程度的高分子量（例如重均分子量为 40000 以上，最好是 60000 以上 300000 以下），从可纺性、所得复合纤维的强度观点来看，是希望的。也可以在熔融聚合后，不将聚合物冷却固化，直接进行复合纺丝。

作为成形品 (III) 的复合纤维的其它构成成分的纤维形成性芳香族聚酯共聚物，包含 40% 以上、较好 50% 以上，更好 60% 以上的来源于芳香族化合物的成分。不足 40% 时，为形成纤维而提供足够的耐热性和强度、纺丝性是很困难的。

作为聚酯形成性的芳香族化合物，已知有对苯二甲酸、间苯二甲酸、磺基间苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸，羟基安息香酸等芳香族羟基羧酸、双羟基乙氧基苯甲烷等芳香族二醇等。在这些芳香族化合物中，组合乙二醇、丙二醇、丁二醇、己二醇、癸二醇等脂肪族二醇，己二酸、癸二酸等脂肪族二羧酸，己内酯等脂肪族内酯等，含有 40% 以上的芳香族化合物，就可以获得纤维形成性的聚合物。例如聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 为主成分 (50% 以上)，将它与其它酯键形成性成分共聚合而成的共聚物，从纤维形成性、结晶性、及熔点来看，作为成形品 (III) 的复合纤维的芳香族聚酯成分是有效的。PET 是由 77% 芳香族成分组成，PET 是由 67% 芳香族成分组成，PET/聚己二酸亚己基酯 = 60/40 (聚合比) 共聚物由 46% 芳香族成分组成。

含 40% 以上上述芳香族成分的芳香族聚酯共聚物，希望具有纤维形成性，而且分解处理后的纤维和纤维结构物具有相应于目的强度，基于这一观点及可纺性、延伸性等，该芳香族聚酯共聚物，以重均分子量为 15000 以上的为好，优选 20000 以上的。当然，芳香族聚酯共聚物，在以乳酸成分为主成分的易分解性聚酯 (共) 聚物分解的中性环境、弱碱环境及生物的作用下，不太分解，并且在复合纤维分解后也必须具有足够的强度。例如，用弱碱性水溶液 (氢氧化钠 0.1% 水溶液、25℃) 处理时，芳香族聚酯共聚物的分解 (减量) 速度最好是易分解性聚酯 (共) 聚合物的分解速度的 1/10 以下，

更好是 1/50 以下。

成形品 (III) 的复合纤维的横断面结构，是由易分解性聚酯(共)聚物将芳香族聚酯共聚物分离成许多个段，而且易分解性聚酯(共)聚物至少占据纤维表面的一部分。由于这种结构，成形品 (III) 的复合纤维，就可通过分解除去易分解性聚酯(共)聚物，而被分解成至少 2 个以上，较好是 3 个以上，最好是 4 个以上。纤维的纤度大大降低，增大了柔软性和吸水性。

成形品 (III) 的复合纤维的分解目的，是赋予①极细纤维化、②超极细纤维化、③异形断面化、④特种断面化及⑤特殊功能等。极细纤维化的目的是单纤维横断面中的芳香族聚酯共聚物的段数是 2—8 左右，超极细纤维化的目的是该段数为 8 以上，例如 10—100 左右。为了异形断面化，可将这种段的横断面做成非圆形，例如多角形、星形、多叶形、扁平、扁平部分组合而成的形状（例如 E、F、H、I、K、L、M、N、T 字形等）和其它任意的形状。作为特殊断面，例如可列举 C 字形等。

成形品 (III) 的复合纤维的横断面形状，可做成圆形、椭圆形、非圆形（例如多角形、多叶形）。易分解性聚酯(共)聚合物和芳香族聚酯共聚物的复合比（体积比）是任意的，但以 5/95~75/25 的范围为宜，更好是 10/90~60/40。易分解性聚酯(共)聚合物的比率，小于 5%（体积比）的情况下，难以具有如图 13~24 中所示复合纤维的良好纤维断面，并因此使易分解性聚酯(共)聚合物溶解

从而使由芳香族聚酯共聚物组成的纤维成形性段节分解也很困难。另一方面，易分解性聚酯（共）聚合物的比率大于75%（体积比）的情况下，复合纤维仍难以具有良好纤维断面，而且溶解成分过多、合格率很低，对经济是不利的。

图13—图22中示出成形品(III)的复合纤维的横断面结构的例子。在图中，斜线部33是以乳酸成分为主成分的易分解性聚酯（共）聚合物组合的段；用许多点表示的部分34，是以芳香族化合物为主成分的纤维形成性芳香族聚酯共聚物组成的段节。图13是将芳香族聚酯共聚物34分解成2份的例子，图14～图16是呈辐射状复合的例子，通过辐射状的易分解性聚酯（共）聚合物33，芳香族聚酯共聚物34在图14中被分离成3个，在图15中被分离成4个，在图16中被分离成8个段。图17是多芯（或海島）复合的例子，通过易分解性聚酯（共）聚物的基质（海）33，芳香族聚酯共聚物34，被分离成14个芯（島）的例子。图18是呈花瓣状复合的例子，通过易分解性聚酯（共）聚物33，芳香族聚酯共聚物34被分离成8个花瓣状段。图19是呈多島海状复合的例子，图20是呈镶嵌状复合的例子，芳香族聚酯共聚物34分离成各种形式的島状和破片状的段。图21是呈多重并列型复合的例子，芳香族聚酯共聚物34，被分离成8个薄层状段。图22是特殊断面形状的例子，芳香族聚酯共聚物34，通过键穴型的易分解性聚酯（共）聚合物33被分离成C字型的段，和辐射状的芯。一旦将这种复合纤维例如用弱碱处理，以分

解除去易分解性聚酯（共）聚合物 33，即可获得吸水性、保温性均优良的中空纤维。图 23，是呈中空辐射状复合的例子，芳香族聚酯共聚物 34，通过易分解性聚酯（共）聚合物 33，被分离成 8 个段。35 是中空部分。图 24 是带芯的辐射状复合的例子，芳香族聚酯共聚物 34，通过易分解性聚酯（共）聚合物 33，被分离成在中央的芯和其外侧配置的 8 个段的例子。

复合纤维的粗度通常是 0.5d 以上，20d 以下，优选 1d 以上，10d 以下，也可以是不足 0.5d，但其操作性、生产性不好，或者生产时需要特殊的方法，不能说是普通的方法。

易分解性聚酯（共）聚合物分解后的芳香族聚酯共聚物部分的纤维粗度，因此，通常在 1d 以下，较好是 0.5d 以下，更好是 0.2d 以下，尤其好是 0.1d 以下，0.01d 以上。纤维的粗度如在 1d 以下，由于较细则光泽和柔软性都显著，进而由于低于 0.5d 则呈现出摩擦接触性能等，以前的纤维所没有的极细纤维所特有的性质。这种性质在 0.2d 以下时尤为显著。

成形品（III）的复合纤维，可以用熔融纺丝、湿式纺丝、干式纺丝、干湿式纺丝等纺丝法进行复合纺丝而制得，但是从复合结构的稳定性和效率高方面来看，以熔融复合纺丝法为最优。

在熔融纺丝法中，纺丝和延伸在分别两个工序中进行的 2 工序法、纺丝和延伸同时进行的纺锤法、以高速（例如 3000~4000m/min）纺丝，制取部分取向丝（POY）的方法、以超高速（例如 5000m/

min) 纺丝，一举制取高取向纤维的方法、或纺粘型织物法、快速(フランシユ)纺丝法等都可适用。

为了熔融复合纺丝，易分解性聚酯(共)聚合物和芳香族聚酯共聚物的熔点以及纺丝温度下的熔融粘度之差，希望不要太大。使聚L-乳酸均聚物延伸结晶化时的熔点大约为178℃，共聚合和混合第3成分后的改性聚乳酸的熔点，多数情况下是随着结晶性的降低而降低，随之，非结晶化以致结晶的熔点消失。然而，为了顺利地进行纺丝、延伸、编织物的制造和加工工序，易分解性聚酯(共)聚合物的熔点或软化点为100℃以上，优选130℃以上。

另一方面，芳香族聚酯共聚物的熔点，可通过变化其组成而大大地改变，但为了顺利地进行易分解性聚酯(共)聚合物和熔融复合纺丝，其熔点或软化点最好为100~250℃，更优选130~220℃。

以下，说明从本发明的共聚物制得成形品的制法。

在本发明中，是将以L-乳酸、D-乳酸及/或它们的环状二聚物(丙交酯)成分等为主成分，并含有该乳酸成分和，(A)数均分子量为300以上的聚乙二醇成分、(B)脂肪族聚酯成分或(C)含碳酸基的酯形成性化合物的混合物以熔融状态连续聚合，获得平均分子量为50000以上的生物分解性聚酯共聚物后，不经固化·碎粒化，直接导入成形机而熔融成形，由此制得生物分解性聚酯共聚物而成形品。

本发明制法的第一个特征是，它使用了与先有技术制品相比较

其聚合物的分子量特别高的物质而成形；第2个特征是极力防止纤维形成过程中的分子量降低。因此，在本发明中，是以乳酸成分为主成分的单体以熔融状态连续地共聚合，聚合后的聚合物（本发明的生物分解性聚酯共聚物）不经固化·碎粒化，直接导入成形机，使之熔融成形。

共聚合时，使羟基和羧基的当量比基本上相同，并添加防氧化剂等做法是优选的。

制造的共聚物的分子量越高，制得的纤维强度越优。平均分子量通常为50000以上，较好为70000以上，更好为80000以上，最好是100000以上，尤其好是120000以上。

平均分子量过大时，聚合时间长，故而进行逆反应，使副产品增加并产生着色等，使熔融时的流动性和成形性降低。基于这种观点，分子量按平均分子量最高为500000，较好是400000以下，最好是300000以下。

本发明制法中使用的共聚物，是使上述(A)～(C)成分等共聚合而成，共聚含量已经说明过，因而在此省略说明。

将共聚合而成的共聚体（例如共聚物(A)的情况下，将L—乳酸、D—乳酸和/或它们的环状二聚物（丙交酯）99.5～85%和数均分子量为300以上的聚乙二醇0.1～15%以熔融状态连续共聚合，将所得平均分子量至少为50000，进而是70000的生物分解性聚酯共聚物）不经固化·碎粒化，直接导入喷丝头进行熔融纺丝，继而

进行至少 3 倍以上的延伸，并热处理，制得至少保持平均分子量为 50000，进而为 70000，具有至少为 3g/d 的纤维强度的生物分解性聚酯共聚物成形品。

当然，为了取得聚合速度和纺丝速度的平衡，也可根据需要设置聚合物循环线和抽丝装置。此外，从聚合器至纺丝机之间，最好安装有单体的去除装置。例如，经过将用齿轮泵从聚合器送来的聚合物熔液的压力一旦开放的膨胀槽和薄膜式蒸发装置导入纺丝机，就可以除去残存的单体和因分解而产生的低沸点物和水分，直到实际的稳定生产和品质都无问题的程度。

如前所述，共聚合物 (A) 是直接导入纺丝机，而作为共聚物的分子量，其平均分子量必需是 50000 以上、进而是 70000 以上、较好是 80000 以上、更好是 100000 以上，而残存的单体为 5% 以下，尤其好是平均分子量在 120000 以上，残存的单体为 3% 以下。

分子量不足 50000 时，纤维的纺丝·延伸操作性不充分，纤维强度也不容易达到 3g/d。, 聚合共聚物的分子量在 80000 以上时，具有充分的纺丝·延伸操作性，而且纤维强度也达到 4g/d。

然而，分子量如果超过 500000，则纺丝·延伸性稍稍降低，难以获得足够的生产速度。因此，最好是分子量为 120000~300000。

聚合的共聚物中残存的少量单体，可用上述方法去除，但少量的单体等在从纺丝喷丝头的出口纺出聚合物时升华，因此在冷却纺出丝的同时，吸引和回收冷却空气中的升华物。回收的单体经过分

离・精制，作为再次聚合用的的原料重复利用。

纺丝温度可以是与聚合温度相同的温度，也可以根据聚合物的粘度有少许不同。然而，通常是在从聚合物熔点至最高为50℃左右的温度范围内进行。最好是聚合物的熔点+10～+30℃左右的温度。

纺丝喷丝头可以是普通熔融纺丝中使用的喷丝头，也可以使用在长丝（フイラメント）用时最高为200个孔（ホール），在人造短纤维（ステーブル）用时为30000个孔以上的喷丝头。喷丝头的纺出孔大小可以是通常使用的。纺丝喷丝头的形状没有特别的限定。例如，圆形、中空圆形、四方形等目前使用的喷丝头就行，不加特殊限定就可使用。

纺丝条件，例如在纺丝的卷绕速度、注油、如果需要还可交织（インターレース）等也都在通常的条件范围内进行。纺丝的牵伸比（卷绕速度÷纺出速度之比）通常在30以上，优选40以上500以下。

纺丝后，进行延伸。延伸可用一段延伸・热处理、2段延伸・热处理等各种方法进行。延伸温度通常为50～100℃，较好为60～90℃，最好是65～80℃。继续进行第二段延伸的情况下，延伸温度采用通常第一段的延伸温度～该延伸温度+20℃的温度范围。热处理可根据纤维的目的适宜进行。也就是，为了保持高的收缩率，热处理温度以低为好，也可不用热处理。反之，为了尽可能地降低纤维的收缩率，获得稳定的纤维，以热处理温度尽可能地高为好。通

常，至少是延伸温度+20℃，优选延伸温度+20~50℃而且是在聚乳酸共聚物的熔点以下。延伸倍率越高，纤维的强度越大。通常，延伸倍率至少是2.5倍，较好是3.0~6倍，更好是3.5~5倍。

2段延伸以上的延伸情况基本上也是在同样的条件下进行，但通常是，与第1段延伸倍率相比，第2段的延伸倍率更低。

延伸后的纤维，其纤维强度比以前的生物分解性纤维大得多，通常是3g/d以上，以3.5g/d以上为好，较好是4g/d以上，更好是5g/d以上。

纤维的结晶取向度也相当大。结晶取向度是由通常使用的广角X射线衍射的衍射角的半值幅求得。本发明的高强力纤维的情况下，结晶取向度通常在70%以上；较好是75%以上，更好是80%以上。

延伸后的纤维，具有110℃以上的熔点。熔点越高，从耐热性来看越好。食品容器等成形品，必须能经受100℃沸水的杀菌处理，因此熔点必须在110℃以上，130℃以上尤其好。同样，纤维还必须耐100℃下的染色和杀菌，鉴于此观点，熔点必须在110℃以上，尤其优选130℃以上。进而，最好耐高度杀菌（130℃高压水蒸汽）和高压染色（130℃的高压水浴），因此熔点最好是在150℃以上。

结晶化度越大，纤维的稳定性越高，但生物分解性却稍有降低。如此制得的纤维情况下，为了纤维的良好力学稳定性和生物分解性，熔点时的熔解热通常为5.0cal/g以上，更好是7.0~12.0cal/g。

先有技术中将聚合物片段通过水冷和空冷一旦成为固体聚合物

取出时所产生的、冷却过程中的氧化而导致的劣化和水分干燥时的劣化、以及分子降低等问题，例如聚合时分子量为 100000 的物质在干燥后降至约 80000 左右，如果为了纺丝进行再熔融时进一步降低至 60000 左右，从而得不到高分子量且高强力纤维的问题，按照本发明的制法，就可解决，而且可以实用而且廉价地制得高分子量且高强力纤维。

按照本发明方法，为了提高最终制品的分子量而提高聚合度时导致制品质量降低（着色和解聚合物的生成等）和操作性降低等问题也能得到解决。

以下，对如此制得的纤维的具体用法进行说明。

以来自上述生物分解性聚酯共聚物的纤维和聚氨基甲酸乙酯纤维为主的编织丝进行编织，就可获得生物分解性优良的袜子。

上述袜子的概念，包括男性用和女性用的袜子和连裤袜，但尤其以女性用的为主。

制袜子时使用的纤维，是生丝、加工丝、包芯纱等，可根据袜子的部位和编织方法使用。

用于袜子的情况下，乳酸成分的光学纯度最好是至少为 90% 的 L 体或 D 体。光学纯度低时，聚合物的结晶性低，聚合物的耐热性和力学特性都降低。

作为聚乳酸系聚合物，平均分子量为 50000 以上，以 80000 以上为好，更好是 100000 以上，尤其好的是 100000~300000，即使是

单独的聚合物也可使用，但如果将数均分子量为 600 以上的聚乙二醇 0.1~10%，优选数均分子量为 2000~20000 的聚乙二醇 0.5~5% 共聚合，聚合操作，特别是混合、脱气、送液等都很容易，并可获得均匀的品质优良的共聚物，共聚物的热流动性显著改善，纺丝·延伸性及丝质（特别强力）也得以改善，十分有利。

平均分子量低于 50000 时，不仅强度、延伸率降低，称之为纺丝·延伸性的操作性也不够好。此外，平均分子量大于 300000 时，聚合物的熔融粘度过大，必须提高纺丝温度，故而纺丝阶段容易产生聚合物的分解·劣化。

由所用生物分解性聚酯共聚物获得的纤维的强度和延伸度大者，在与氨基甲酸乙酯丝的包芯工序和织袜工序中的故障少因而是有利的，但通常强度至少为 3g/d，优选至少为 3.5g/d，更优选至少为 4g/d。延伸率通常为 25% 以上，较好是 30% 以上，最好是 35% 以上。

作为纤维的纤度，较细的在使用时有柔软的触感，但耐用性方面出现问题。因此，通常是 5~50d，优选 10~30d。构成纤维的单丝登尼尔最高为 5d，最高为 3d 较好，最高为 2d 更好，通常是 1d 以上。

袜子中使用的 PEG 的分子量，按数均分子量以 600 以上为佳。为了获得高聚合度而且高熔点的共聚物，PEG 的分子量以高为好，较好是 1000 以上，更好是 4000~20000。

本发明的共聚物，具有至少为 110℃ 以上的熔点。熔点越高，从

耐热性方面来看是有利的。制袜时染色通常在100℃以上，根据情况还可能在120℃以上的温度下进行。因此，最好是熔点为130℃以上。

由生物分解性聚酯共聚物制得的纤维中，还可添加用于消光的氧化钛、氧化镁等消光剂和以碳黑为首的各种有机、无机颜料。特别是颜料的添加，从提高连裤袜的流行性来看是重要的。这些消光剂和颜料在生物分解性聚酯共聚物聚合时和纺丝时任何时候都可添加，但在即将纺丝前添加更好。

作为其它的添加剂，可列举热稳定剂和光稳定剂以及防水剂、亲水化剂、润滑剂等通常纤维制造时所用的添加剂，也可以添加。

作为聚氨基甲酸乙酯纤维，可以是通常连裤袜中所用的氨基甲酸乙酯纤维，但优选与醚系聚氨基甲酸乙酯纤维相比更适于生物分解的酯系聚氨基甲酸乙酯纤维。

聚氨基甲酸乙酯纤维的纤度，必须考虑包芯丝所要求的制品的回弹性。通常是10~30d。单丝数通常为1~3根左右，但也不一定是在该范围，有必要根据用途、性能适宜地使用。

聚氨基甲酸乙酯纤维的制造方法，通常使用的溶液纺丝法（湿式纺丝，干式纺丝）和熔融纺丝法任何一种都行。然而，在熔融纺丝的聚氨基甲酸乙酯的情况下，从可在纺丝阶段中进行混纤，省略工序观点来看，有很大的优点。

使用聚氨基甲酸乙酯纤维和生物分解性聚酯共聚物纤维制造袜子的方法，可以用与以前的由聚氨基甲酸乙酯纤维和尼龙纤维，或

者是聚氨基甲酸乙酯纤维和聚酯纤维制作的方法相同的方法。也就是，将聚氨基甲酸乙酯纤维作为芯成分，将生物分解性聚酯共聚物纤维一层（单色）或二层（双色）卷绕的方法，或其它的并用方法。

卷绕了生物分解性聚酯共聚物纤维的聚氨基甲酸乙酯纤维，可用普通方法编织成袜子。例如有，100%地使用包芯纱，或交互使用包芯纱和生物分解性聚酯共聚物纤维而编织的方法。

脚尖部位和脚后跟部位，最好是通过提高纺织密度，变化编织组织来进行补强。

裤叉部位可并用纤度稍粗的生物分解性聚酯共聚物纤维和聚氨基甲酸乙酯丝的包芯纱，或生物分解性聚酯共聚物纤维的假捻加工纱和包芯纱进行使用。生物分解性聚酯共聚物纤维的纤度，通常是最高达 200d，以最高 150d 为好，较好是最高为 100d，尤其好是 50 ~ 80d。当然，在氨基甲酸乙酯丝的包芯纱中也可使用该丝。另外，丝、尼龙等其他纤维也可部分地使用。

为了提高编织后的制品的品位和消费性能，进行精制、染色、调整，与通常的连裤袜制造相同。

以下根据实施例说明本发明，但本发明并不受这些实施例的限制。

实施本发明的最佳方案如下。

在本发明中，以乳酸成分为主要成分的共聚物的平均分子量，规定为试样经氯仿 0.1% 溶液的 GPC 分析（用聚苯乙烯标准试样校正

过的) 出的、高分子量物(除分子量 500 以下的物质外) 的重均分子量。

本发明中，聚合物的熔点，是纺丝、延伸、热处理后，用示差热量分析(DSC) 法测定(升温速度 10°C/min) 充分取向、结晶化的纤维时的、主要结晶的熔融吸热的峰值。非晶性聚合物的情况下，将熔融粘度为 100000P 时的温度规定为软化点。

本发明中的聚合物的溶液粘度(相对粘度)，是将试样 1g 溶解在苯酚/四氯乙烷=6/4(重量比) 的混合溶剂 100ml 中，用奥斯特瓦尔德粘度计于 20°C 测定的值。

本发明中的冲击强度，是用具有 V 字型切口的厚度为 1/2 英寸、宽为 1/4 英寸的试验片按艾氏(摆锤式)冲击法(ASTM D - 256 a) 测定的值。本发明的共聚物，最好示出 1kg/cm/cm 以上的艾氏冲击强度。

实施例 1 和比较例 1~2

将充分干燥(水分率 100PPM 以下)、并预先熔融的光学纯度为 99.8% 的 L—丙交酯和，同样干燥熔融，添加有 0.1% 作为受阻 酚类的防氧化剂的チバガイキ一社制のイルガノツクス 1010 的数均分子量为 8200 的 PEG (日本油脂(株) 制的 #6000)，按 98/2 的比率(重量比) 供入 2 轴混炼机的原料供给部。同时，作为聚合催化剂，添加相对于丙交酯为 0.3% 的二辛酸锡。

2 轴混炼机，如图 1 和图 2 中所示，是将直径为 30mm 的输送螺

旋杆和呈 2 翼形厚度为 7mm 的搅拌元件许多个组合而成的，在原料供给部及 2 个通气孔部安装有输送螺旋，在其它部位安装有搅拌元件。

圆筒的断面，中央部位是中间缩颈的椭圆形，温度为 190℃，由第 1 通气孔供给氮气，由第 2 通气孔排气。2 根旋转轴按同方向旋转，旋转速度为 60 转/min。

将由 2 轴混炼机出来的聚合物，供给相连接的直径为 40mm 并具有 2 个通气孔的第 2 个 2 轴混炼机。圆筒的温度为 190℃，旋转按同方向旋转、速度为 40 转/min，由第 1 通气孔供给少量的氮气，第 2 通气孔与真空泵相连接，保持真空度为 0.5Torr 的同时，添加相对于聚合物为 0.1% 的上述防氧化剂。由第 2 个 2 轴混炼机出来的聚合物，用齿轮泵加压送液，用 20μm 的过滤器过滤，从口径为 2mm 的喷嘴中挤出，用水冷却、固化后，切断制成碎粒状物 P1。第 1 个 2 轴混炼机内的聚合物的平均滞留（反应）时间，是 5 分 30 秒；第 2 个 2 轴混炼机内的滞留时间是 16 分钟；合计的平均聚合时间是 21 分 30 秒钟。

P1 没有颜色，透明性很好。

为了进行比较，在丙交酯 15kg 中添加 0.3% 的二辛酸锡，在普通的具有 1 轴搅拌机的 100 升纵型圆罐型聚合槽中，开始的 1 小时内于 210℃，氮气流下常压下聚合，继而在 30 分钟内缓慢减压，于 0.5Torr 60 分钟内进行聚合，搅拌机的转矩大致达到一定，再加到常

压后，经过加压、挤出、冷却、切断后，获得 PLLA 均聚物的片 P2。

P2 带有淡褐色，可看到一部分不透明的部分，和着色显著的部分。

与 P2 大致相同，但是在丙交酯 98% 中添加数均分子量为 8200 的 PEG 2%，以下按与 P2 同样方法进行聚合，获得碎粒状物 P3。

P3 带淡褐色，可见到不透明和着色显著的部分。

将 P1 用 240℃ 的螺旋挤压机熔融，由孔径为 0.2mm，温度为 245℃ 的孔眼纺丝，空气中冷却，注油后以 800m/min 的速度卷取，获得未延伸丝 UY1。将 UY1 于延伸温度为 70℃、延伸倍率为 3.3 倍下延伸，拉紧状态下于 150℃ 热处理，以速度 600m/min 卷取，获得 75d/18f（单丝）的伸延丝 DY1。

使用 P2 和 P3，按与 DY1 同样方法，但是延伸倍率尽可能地高，分别制得 DY2 及 DY3。

表 1 中示出 DY1~DY3 的纺丝、延伸时的作业性及丝的特性。

此外，测定将 DY1~DY3 浸渍在活性污泥中 6 个月后的强度，结果确认任何一种都为最初的 1/3 以下，并且有良好的生物分解性。

表 1

实施例号	1	比较例1	比较例2
丝	D Y 1	D Y 2	D Y 3
聚合物组成	PEG 8200 2% 共聚物	PLLA 均聚物	PEG 8200 2% 共聚物
聚合物溶液粘度	2.8	1.8	1.7
聚合物平均分子量	82000	36000	31000
熔点 (°C)	71	178	170
纺丝操作性	良好、 不断丝	不良、 有断丝	不良、 断丝多
延伸倍率	3.3	2.8	2.8
延伸操作性	良好、 不断丝	不良、 断丝多	不良、 断丝多
强度 (g / d)	2.8	1.7	1.5
延伸率 (%)	28	16	17
杨氏模量(g/d)	5.10	3.47	3.44

从表 1 可清楚地看出，来自本发明共聚物的 DY1，与先有技术方法获得的 DY2 及 DY3 相比较，具有非常优良的纺丝及延伸的操作性，而且强韧性（强度及延伸率）方面也很优良。

同样，用 P1~P3，通过 175℃的注射成形机制作冲击试验用带有 V 字型凹口（切口）的试验片。

同样使用各自的碎粒状物，用螺旋挤压机将聚合物于 180℃熔融，从同温度的 T 型喷丝头挤出，冷却、卷取后制成薄膜，于 60℃以 3.8 倍延伸、于 120℃进行热调整，获得厚度为 58μm 的延伸膜。测定由各碎粒状物制得的试验片的冲击强度及薄膜的抗拉强度及断裂延伸率。并将结果示于表 2 中。

表 2

实施例号	1	比较例 1	比较例 2
碎粒状物	P 1	P 2	P 3
冲击强度 (kg·cm/cm)	1.8	0.6	0.8
薄膜 强度 (kg/mm ²)	30.7	19.4	18.8
薄膜延伸率 (%)	22	14	18

实施例 2

与实施例 1 大致同样的方法，按各种共聚合比例使丙交酯与某种分子量（数均分子量）的 PEG 共聚合。

表 3 示出 PEG 共聚合比率，所得共聚物的平均分子量、聚合率及熔点。

此处，聚合率是分子量超过 500 的高分子量成分，也就是除去聚合物中残存的单体等低分子量成分后的物质的重量比率。聚合物的熔点是用 DSC 法测定制得的碎粒状物的熔点，有时比延伸取向的纤维的熔点低一些（2~7℃左右）。但大致是近似的值。表中的共聚合比率是原料的装料组成。所得高分子量成分中的 PEG 比率，例如聚合率如果是 90%，则规定 PEG 比率约 1.1 倍。

表 3

PEG 数均 分子量	测定	PEG 共聚合比率 (%)								
		0.1	0.3	0.5	1	3	6	8	10	12
600	Mw(注1) $\times 10^{-3}$	71	65	51	50	22	-	-	-	-
	聚合率 (%)	82	86	81	80	71	-	-	-	-
	Tm(注2) (°C)	166	164	166	162	160	-	-	-	-
1000	Mw $\times 10^{-3}$	85	82	79	55	51	26	-	-	-
	聚合率 (%)	89	88	85	83	83	70	-	-	-
	Tm (°C)	167	166	168	163	165	165	-	-	-
3500	Mw $\times 10^{-3}$	91	94	82	88	80	55	30	-	-
	聚合率 (%)	88	85	85	80	81	86	62	-	-
	Tm (°C)	168	166	166	167	167	167	166	-	-
8200	Mw $\times 10^{-3}$	101	103	100	83	103	90	51	33	-
	聚合率 (%)	91	90	91	88	89	86	82	75	-
	Tm (°C)	170	169	168	168	167	167	167	162	-
10500	Mw $\times 10^{-3}$	92	95	90	90	88	90	82	50	42
	聚合率 (%)	90	90	91	89	90	87	88	77	67
	Tm (°C)	170	169	169	170	167	166	169	160	165
19000	Mw $\times 10^{-3}$	90	92	99	89	91	90	85	81	55
	聚合率 (%)	89	87	80	88	90	87	85	80	75
	Tm (°C)	170	170	169	166	165	170	169	169	168

(注 1) Mw : 聚合物(除去低分子量成分)的重均分子量(与本发明中的平均分子量相同)。

(注 2) Tm : 聚合物(碎粒状物)的熔点。

从表 3 可清楚地看出，有 PEG 的分子量越高，聚合度越难以提高的倾向。用数均分子量为 600 的 PEG，共聚合比率在 3% 以上时要获得平均分子量为 50000 以上的共聚物是困难的。同样，用数均分子量为 1000、3500、8200、10500 的 PEG，共聚合比率分别为 6%、8%、10%、12% 以上时，要获得高分子量的共聚物是困难的。

关于生物分解性，将来自数均分子量为 1000、3500、8200、10500 的 PEG 为 1% 共聚物的纤维，浸渍在活性污泥中 6 个月后测定其强度，任何一种都示出在 1/2 以下，这表明它具有良好的生物分解性。

实施例 3

按与实施例 2 大致相同的方法，以共聚合比率为 3% 及 6%，使数均分子量 1000 的 PEG 与丙交脂共聚合。但是，从第 2 台 2 轴混炼机的第一个通气孔投入相对于聚合体系分别为 0.44% 及 0.9%（与 PEG 成分为等摩尔）的邻苯二甲酸酐使之反应。

所得共聚物的平均分子量列入表 4 中，可看出通过末端基的平衡，使聚合度提高的效果。

将所得共聚物制成的纤维置于土中 6 个月后观察形状，可部分看到发生空隙、膨润、裂缝等变化。而且，在活性污泥中浸渍 6 个月后的纤维强度在 1/2 以下，显示出良好的生物分解性。

表 4

聚合方法	测定值	PEG共聚合比率(%)	
		3	6
添加邻苯二甲酸酐	$M_w \times 10^{-3}$	82	65
	聚合率 (%)	83	77
	T_m (°C)	165	163
不使用邻苯二甲酸酐	$M_w \times 10^{-3}$	51	26
	聚合率 (%)	83	70
	T_m (°C)	165	165

实施例 4

将充分干燥（水分率为 100ppm 以下），并预先熔融的光学纯度为 99.8% 的 L—丙交酯和，添加有 0.1% 同样干燥熔融，作为受阻酚类防氧化剂的手バガイキ一社制的イルガノツクス 1010 的数均分子量为 3000 的聚己二酸亚乙基酯，按 98/2 的聚合比率供收 2 轴混炼机的原料供给部。同时，作为聚合催化剂，添加相对于丙交酯为 0.3% 的二辛酸锡。

2 轴混炼机，如图 1 和图 2 所示，是将直径为 30mm 的输送螺旋杆和呈 2 翼形厚度为 7mm 的搅拌元件许多个组合而成的，在原料供给部及 2 个通气孔部安装有输送螺旋，在其它部分安装有搅拌元件。圆筒体的断面，中央部位是中间缩颈的椭圆形、温度为 192℃，从第 1 通气孔供给氮气，由第 2 通气孔排气。2 根旋转轴按同方向旋转，旋转速度为 50 转/min。

将 2 轴混炼机出来的的共聚物，供给相连接的直径为 30mm 具有 2 个通气孔的第二个 2 轴混炼机。圆筒体的温度为 185℃，旋转按同方向旋转，速度为 40 转/min，由第 1 通气孔供给少量的氮气，第 2 通气孔与真空泵相连接，保持真空度约为 10 Torr 的同时，添加相对于聚合物为 0.1% 的上述防氧化剂。由第二个 2 轴混炼机出来的聚合物，用齿轮泵加压送液，经 20μm 的过滤器过滤，从口径为 3mm 的喷嘴中挤出，用水冷却、固化后，切断制成碎粒状物 P4。第 1 个 2 轴混炼机内的聚合物的平均滞留（反应）时间为 6 分钟，第 2 个 2

轴混炼机内的滞留时间为 8 分钟，合计的平均聚合时间为 14 分钟。P4 没有着色，透明性很好。

将 P4 在 210℃ 的螺旋挤压机中熔融，由孔径为 0.2mm、温度 200℃ 的孔眼纺出丝，空气中冷却、注油后以 1000m/min 的速度卷取，获得未延伸丝 UY4。将 UY4 于延伸温度 70℃、延伸倍率 3.3 倍延伸，拉紧状态下于 115℃ 热处理，以 800m/min 的速度卷取，获得 150d/48f 的延伸丝 DY4。

纺丝和延伸时都没有断丝现象，因而操作性优良。而且延伸丝的物理性质，即强度为 3.6g/d、延伸率为 35%、杨氏模量为 670kg/min²，透明性优良。

DY4 在活性污泥中浸渍 6 个月后的强度为 1/4 以下，显示出良好的生物分解性。

实施例 5

与实施例 4 大致相同的方法，按各种共聚合比率使丙交酯与某种分子量的脂肪族聚酯共聚合。表 5 示出脂肪族聚酯共聚合比率和，所得共聚物的平均分子量、聚合率及熔点。此处，聚合率是分子量超过 500 的高分子量成分，也就是，除去聚合物中残存的单体等低分子量成分后的物质的重量比率。聚合物的熔点，是用 DSC 法测定得碎粒状物的熔点，有时比延伸取向的纤维的熔点低一些(2~7℃ 左右)，但大致是近似的值。表中的共聚合比率是原料的装料组成。

表 5

试样 No	聚酯(注1)				生成的聚合物		
	n	m	p	添加率	Tm	η_{ret}	纺丝性
1	2	2	20	0%	173℃	2.5	纺丝时断丝、延伸时白化
2	↑	↑	↑	0.5	173	3.4	良好
3	↑	↑	↑	3	170	3.1	良好
4	↑	↑	↑	5	165	2.9	大致良好
5	↑	↑	↑	10	160	2.7	大致良好
6	↑	↑	↑	15	150	2.5	纺丝时稍有断丝
7	4	2	40	0.5	172	3.2	良好
8	↑	↑	↑	3	170	3.6	良好
9	↑	↑	↑	5	163	3.2	良好
10	↑	↑	↑	10	157	3.0	良好
11	↑	↑	↑	15	150	2.7	纺丝时稍有断丝
12	4	4	20	0.5	173	3.5	良好
13	↑	↑	↑	3	171	3.7	良好
14	↑	↑	↑	5	168	3.4	良好
15	↑	↑	↑	10	160	3.2	良好
16	↑	↑	↑	15	151	2.9	纺丝时稍有断丝
17	6	4	70	0.5	173	2.9	纺丝时稍有断丝
18	↑	↑	↑	3	171	3.2	大致良好
19	↑	↑	↑	5	169	3.3	大致良好
20	↑	↑	↑	10	165	2.8	纺丝时稍有断丝
21	↑	↑	↑	15	148	2.4	纺丝时稍有断丝

(注1) $H[O(CH_2)_nOOC(CH_2)_mCOO]_pH$

实施例 6 及比较例 3

在以下的实施例中，纤维的强度劣化试验按以下方法进行。

试样纤维，是 150d/48f 的连续长丝（单丝 3.1d），将它以拉紧状态（拉力 20mg/d 左右）卷绕并固定在将直径为 6mm 的不锈钢棒弯曲而制得的长方形框、且间隔为 10cm 的物件上。作为比较对照的样品，以 1cm 距离相邻同样卷绕。将装有试样（丝）的不锈钢框，水平地埋入农业用薄细布下中性 (pH6.5~7.0) 肥沃旱田土中深 10cm 的地方。土壤注意不要过份干燥而不湿润（背阴长草的地方、表面经常呈湿润状态）、温度保持在 $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 范围内。

在规定时间，例如每隔 1 周、或 1 个月取出试样，水洗、自然干燥后从各试样取出 3 根单纤维，以单丝状态进行拉伸试验。规定试样长度为 5cm、拉伸速度为 5cm/min，求出切断强度，以 10 次测定值的平均值作为代表值。拉伸试验的试验温度为 20°C ，湿度为 65%RH。

根据埋没时间和试样切断强度之间的关系曲线，求出强度为初期（未劣化）值的 $1/2$ 时的时间，将它规定为半衰期。半衰期越小，表示劣化（分解）速度越快。

将双羟乙基磺基间苯二甲酸钠盐、双羟乙基间苯二甲酸及双羟乙基己二酸按摩尔比为 2.10/1.00/1.00 混合于 260°C 常压下反应 1 小时，再于 15 分钟内缓慢减压达到真空度 0.1Torr 后保持 17 分钟，获得预聚物 PP1。PP1 的重均分子量约 9000，熔点因结晶性太低而不

能确认，磺基间苯二甲酸成分的含有率约为 51%。

将相对于 1 份 PP1 为 18 份的 L-丙交酯熔融混合，添加作为聚合催化剂的二辛酸锡 0.3%，用 2 轴混炼机搅拌于 190℃ 进行 35 分钟的聚合反应后，从直径为 2mm 的喷嘴挤出，用水冷却、切断后获得碎料状物 C1。将 C1 经过离心脱水后于 80℃, 0.1Torr 以下真空干燥 48 小时，除去水分和残存的单体（丙交酯），即获得共聚物 P5。

P5 的平均分子量为 155000、熔点为 173℃、磺基间苯二甲酸成分的含有率（共聚合率）为 3%。

为了进行比较，用 0.3% 二辛酸锡同样仅将 L-丙交酯和 P5 聚合，碎粒状化后，获得聚乳酸（均聚物）P6。P6 的平均分子量为 162000，熔点为 175℃。

将 P5 用 200℃ 的螺旋挤压机熔融，由孔径为 0.2mm、温度 190℃ 的孔眼纺出丝，空气中冷却、注油后以 800m/min 的速度卷取，获得未延伸丝 UY5。将 UY5 于延伸温度 70℃、延伸倍率 4.2 倍延伸，拉紧状态下于 120℃ 热处理，获得 150d/48f 的延伸丝 DY5。DY5 的强度为 4.4g/d，延伸率为 29.3%。

另外，将 P6 于 195℃ 纺丝，与 P5 一样经过延伸、热处理后获得延伸丝 DY6。DY6 的强度为 3.2g/d、延伸率为 25.6%。

将 DY5 和 DY6 埋入土中进行劣化试验。其结果是，来自本发明共聚物的 DY5 的强度劣化半衰期为 2.1 个月。另一方面，由未改性聚乳酸组成的 DY6（比较例 3）的半衰期是 7.6 个月，使 3% 磺基间

苯二甲酸成分共聚合而成的 DY5 的分解速度，是未改性的 DY6 的 3.6 倍左右。

由 DY5 编织成的圆形编织物，使用碱性染料 Kayacrl Blue 2RL—ED 5.0% owf 用常规方法调制染色液，浴比为 50 倍时 30 分钟内将温度从 25℃ 升至 95℃，进而在 95℃ 下染色 30 分钟。染料吸尽率为 94.7%，染色鲜明，水洗干燥后，测定洗涤时的染色牢固度，结果发现，变褪色及液污染都是 4~5 级，具有足够的牢度。

为了进行比较，将 DY6 同样地用碱性染料染色，这时染料吸尽率只有 10.5%，并表现出污染的程度。

然后，使用分散染料 Miketon Polyester Blue 2.5% owf 用常规方法调制染色液，浴比为 50 倍时 30 分钟内将温度从 25℃ 升至 95℃，进而在 95℃ 下染色 30 分钟。染着率为 25.0%，颜色浅，而且染色牢度在洗涤时的变褪色为 1~2 级，这是低劣的。

参考例 1~3

制取由 L—乳酸合成的 L—丙交酯作为原料通过熔融聚合而成的 L—乳酸和，按规定比率将 L—乳酸与 D—乳酸共聚合而成的聚 D/L 共聚合乳酸。从所得聚 L—乳酸及各种聚 D/L 共聚合乳酸中，适宜选择出表 6 所示熔点的聚乳酸作为聚合物（甲）和聚合物（乙），将它作为构成成分，聚合物（甲）/聚合物（乙）按 1/1 纺出并列型（并排型，与图 13 的形状相同）的复合纤维，延伸后，经过热处理即制得 3d 的热熔粘接性聚乳酸复合纤维。

将这些复合纤维做成长纤维，经过蜷曲（卷缩）加工后制成无纺布，进行评价。无纺布的粘合是用热压花机进行。此处，热压花的温度，适于设定在比表 6 所示聚合物（甲）的熔点低的范围内。结果示于表 6 中。

表 6 中的“抗拉强力”，是以 200%/分使 50mm 宽的长方状试验片变形后测得的值，用 N=10 的实测值范围表示。

将制得的无纺布埋布在上述（实施例 6）的土壤中 6 个月，观察其形状变化，观测纤维中的裂纹等，抗拉强度也在 1kg 以下，确认有生物分解性。

比较参考例 1~2

除了作为聚合物（甲）和聚合物（乙），选择熔点之差不足 10℃ 的聚乳酸系聚合物外，按与参考例 1 同样方法制造聚乳酸复合纤维，制得无纺布，进行评价。将结果示于表 6。

从表 6 可清楚地看出，热压花的效果小，制得的无纺布其物性值差。

表 6

項目	参考例 1	参考例 2	参考例 3	比較 参考例 1	比較 参考例 2
聚合物 D 乳酸的比例 (甲) (摩尔%)	170	178	130	175	100
聚合物 D 乳酸的比例 (乙) (摩尔%)	1	0	5	0	10
热压花 温度(℃)	130	ND(注1)	ND	168	95(注3)
抗拉 強力 (kg)	5	15	15	1	12
无纺布外观	良好	良好	表面皱折	起毛刺	起毛刺
无纺布重量 (g/m ²)	43	45	52	49	46
聚合物(甲)/(乙)比率	50/50	60/40	70/30	50/50	50/50
综合评价 (注 2)	◎	◎	○~◎	△	△

(注 1) ND : 是非晶性, 无熔点。

(注 2) ◎ : 极优 。 ○ : 优 。 △ : 劣 。

(注 3) 示出有些不清楚的熔点。

参考例 4~6

作为聚合物（甲）和聚合物（乙），使用与参考例 1~3 中所用的同样的聚乳酸等聚合物，断面结构变成并列型呈与图 5 同样的形状，以熔点高的聚合物（甲）作为芯，而以熔点低的聚合物（乙）作鞘，制成聚合物（甲）/聚合物（乙）为 2/1 的芯鞘型热熔粘接性复合纤维（3d）。继而，按与参考例 1 同样方法制作无纺布，制成无纺布。进行评价。结果示于表 7 中。

比较参考例 3—4

作为聚合物（甲）和聚合物（乙），使用与比较参考例 1~2 中所用的同样聚乳酸系共聚物，将断面结构变成并列型，制成以熔点高的聚合物（甲）作为芯，而以熔点低的聚合物（乙）作为鞘的芯鞘型复合纤维。继而，按与参考例同样方法制成无纺布，进行评价。结果示于表 7 中。

表 7

项目	参考例 4	参考例 5	参考例 6	比较 参考例 3	比较 参考例 4
聚合物(甲)的熔点(℃)	170	178	130	175	100
聚合物(乙)的熔点(℃)	130	ND	ND	168	95
热压花温度(℃)	150	100	80	172	97
抗拉强度(kg)	5~8	4~6	3~8	1以下	1以下
无纺布外观	良好	良好	良好	有毛刺	产生皱折
无纺布镀浆(g/m ²)	50	45	49	47	53
聚合物(甲)/(乙)比率	60/40	60/40	60/40	60/40	50/50
综合评价	◎	◎	◎	△	△

实施例 7~8 及参考例 7~9

将 L—丙交酯与具有多官能基的化合物（甘油（GLC）、聚乙二醇（数均分子量为 8200 的 PEG））或 DL—丙交酯，按表 8 中所示的比例进行共聚合，配制熔点不同的各种聚乳酸系聚合物。从所得聚乳酸系聚合物中，适宜选择如表 8 所示熔点的作为聚合物（甲）和聚合物（乙），以芯鞘型或并列型（与图 13 形状相同）的横断面结构，熔融纺出聚合物（甲）/聚合物（乙）为 4/1 的复合纤维（3d）。所得复合纤维是热熔粘接性聚乳酸系纤维。继而，按与参考例 1 同样的方法制作无纺布，进行评价。结果示于表 8 中。

表 8

项目		参考例7	参考例8	实施例7	实施例8	参考例9
聚合物	熔点(℃)	173	172	169	167	177
共聚物 (甲)比率(%)	GLC 1	GLC 2	PEG 1	PEG 3	无 0	
聚合物 (乙)比率(%)	128	100*	100*	150	167	
复合纤维的种类類 热压花温度(℃)	DL-丙交酯10	DL-丙交酯20	DL-丙交酯20	DL-丙交酯4	PEG 3	
抗拉強力(kg)	芯鞘型 5~8	芯鞘型 5~9	並列型 4~8	並列型 2~5	並列型 5~10	
无纺布外观	良好	良好	良好	良好	良好	
无纺布镀漿(g/m ²)	44	50	47	51	46	
聚合物(甲)/(乙)比率 综合评价	60/40 ◎	50/50 ◎	50/50 ○~○	40/60 ○~○	30/70 ◎	

* : 示出有些不清楚的熔点。。

参考例 10~13

将 L—丙交酯和甘油 (GLC)、DL—丙交酯或 PEC (数均分子量为 8200)，按表 9 所示比例进行共聚合，获得具有表 9 所示熔点的聚合物（甲）和聚合物（乙）。制成由上述聚合物（甲）和聚合物（乙）组成的芯鞘型复合纤维丝。所得芯鞘型复合纤维丝是如表 9 所示性状的热熔粘接性聚乳酸系纤维。将所得热熔粘接性聚乳酸系纤维织成低密度的纱布，通过 120℃ 的热压延辊，保持织网间隔为 0.1 ~ 5mm 的空隙，获得孔眼固定组织的纱布，进行评价。结果，如表 9 所示，作为红茶袋等食品用包装材料，是极适宜的。

将所得纱布置于活性污泥中处理 6 个月，观测到其撕裂（目^ズれ）强度为 0.1kg 以下，纤维本身的强度也在 1/2 以下，具有良好的生物分解性。

表 9 中的“撕裂强度”（目^ズれ强力），表示与网目间隔为 0.2mm 的纱布的经纬方向保持大致成 45 度倾斜切出呈长方形幅宽为 5cm 的试验片，用拉伸试验机使之变形，直至剩离出经·纬丝的下限强度。

比较参考例 5

作为聚合物（甲）和聚合物（乙），使用比较参考例 3 中所用的同样的聚乳酸系聚合物，制出如表 9 所示性状的芯鞘型复合纤维。继而，按与参考例 10—13 同样方法制作纱布。进行评价。结果如表 9 所示，不适宜用作红茶袋等食品用包装材料。

表 9

项目		参考例10	参考例11	参考例12	参考例13	比较 参考例5
聚合物	熔点(℃)	173	170	178	177	175
(甲) 共聚物 比率(%)	GLC 1	GLC 3	—	—	—	—
聚合物	熔点(℃)	128	130	ND(注1)	167	168
(乙) 共聚物 比率(%)	DL- 丙交酯10	DL- 丙交酯8	DL- 丙交酯24	PEG 5	DL- 丙交酯2	
聚合物(甲)/(乙)比率	60/40	70/30	50/50	40/60	60/40	
纤度(d)	24	36	75	24	36	
丝强度(g/d)	3~5	4~6	3~4	3~5	4~6	
延伸率(%)	35~50	35~60	33~45	30~60	25~60	
撕裂强力(kg)	3以上	1以上	1~1.8	0.5~1	0.1以下	
茶袋性能(注2)	◎	◎	◎	○~◎	△	

(注1) ND：是非晶性，无熔点。

(注2) ◎：极优 ○：优 △：劣。

参考例 14~15 及比较参考例 6~7

使用 2 轴混炼机将充分干燥过的光学纯度为 99.9% 以上的 L—丙交酯，以 0.3% 的二辛酸锡作为聚合催化剂，添加 0.1% 作为防氧化剂的チバガイギー社制のイルガノツケス 1010, 0.3% 的作为流动性改进兼防水剂的硬脂酸镁及 0.5% 分子量为 4000 的氧化聚乙烯（酸值 15），于 190 经 30 分钟搅拌聚合。聚合后从口径为 3mm 的喷嘴挤出，用水冷却切断后碎粒化。将所得碎粒物经离心脱水后，用真空干燥机于 90℃、真空气度 0.1 Torr 以下 48 小时干燥并除去残存的丙交酯，获得平均分子量为 162000、光学纯度为 99.9% 以上的聚乳酸 P7。

与 P7 大致相同，但是作为单体，使用 L—丙交酯 95 份和 D—丙交酯 5 份混合而成的混合物，不添加流动性改良兼防水剂，制得平均分子量为 156000、L/D=95/5 的共聚合聚乳酸 P8。

将 P7 在 200℃ 的螺旋挤压机中熔融，由孔径为 0.2mm、温度为 195℃ 的孔眼纺出丝，空气中冷却、注油后以 800m/min 的速度卷取，获得未延伸丝 UY7。将 UY7 于延伸温度 70℃、延伸倍率 4.1 倍延伸，拉紧状态下于 120℃ 热处理，获得 150d/48f 的延伸丝 DY7。DY7 的强度为 4.1g/d、延伸率为 32.0%，初期弹性率（杨氏模量）为 63.6g/d、平均分子量为 108000、熔点 173℃。

使用 P8，按与 DY7 同样方法纺丝、延伸制得的延伸丝 DY8 的物理性值，其强度为 3.1g/d、延伸率为 43.1%，初期弹性率 36.6g/d、平

均分子量为 87000，熔点为 151℃。

将 P7 和 P8，分别用各自的螺旋挤压机熔融，以 P7 作为鞘，以 P8 作为芯，按 P7/P8 的体积比率 1/1 复合成同心的芯鞘型，于 195℃ 从直径 0.2mm 的孔眼纺出丝，以下与 DY7 同样纺丝、延伸，就得延伸丝 DY9。DY9 的物性值为：强度是 3.6g/d，延伸率是 40.1%，初期弹性率是 57.4g/d，平均分子量是 96000。

与 DY9 大致相同，但是按复合比率（体积）P7/P8=1/2 呈芯鞘型复合纺丝、延伸后获得延伸丝 DY10。DY10 的物性值是，强度为 3.5g/d，延伸率为 31%、初期弹性率为 51g/d、平均分子量为 92000。

将 DY7、DY8、DY10 埋入土中进行 2 年间的劣化试验。将各种丝的各种埋没时间内的强度保持率示于表 10 中

表 1 0

埋设月数 (月)	比较参考例 6	比较参考例 7	参考例 14	参考例 15
0	100	100	100	100
1	95.3	86.3	95.5	96.0
2	95.0	71.0	93.7	94.8
3	91.1	59.6	92.0	92.2
4	88.7	38.1	85.6	86.4
5	83.5	20.2	85.2	84.3
6	79.2	11.5	80.3	81.5
8	75.0	0	73.8	70.0
10	69.3		66.5	42.2
12	61.7		60.2	18.4
14	55.6		45.4	8.7
16	48.0		28.9	0.0
18	43.0		9.9	
20	38.7		5.2	
22	32.5		0.0	
24	30.1			
备注	单成分纤维 D Y 7	单成分纤维 D Y 8	2成分复合纤维 D Y 9	2成分复合纤维 D Y 10

如表 10 所示，由难分解性聚酯组成的 DY7 的半衰期推定为约 15 个月，易分解性聚酯组成的 DY8 的半衰期约 3 个月。一方面，如果将两种聚合物按鞘/芯复合比 1/1 复合而成的 DY9 超过 12 个月则劣化急速进行，半衰期是 14 个月；按鞘/芯复合比 1/2 复合而成的 DY10 一旦超过 8 个月则劣化急速进行，半衰期约 9 个月。由单一成分组成的 DY7 及 DY8 大致成直线地劣化，但本发明的复合纤维的特征是，在各自规定的期间内劣化是缓慢地进行，一旦超过此期间则劣化急速进行。将 P7 和 P8 混合纺成的纤维的劣化特性，根据混合状态而异，多数情况下显示出直线性的劣化特性，不显示本发明之复合纤维那样的特异劣化行为。

实施例 9

将对苯二甲酸二甲酯和丁二醇按摩尔比 1/2.2，作为酯交换催化剂的乙酸钠 200ppm，于 180℃ 搅拌下反应约 2 小时，进行酯交换。然后，相对于对苯二甲酸丁二醇酯，将重均分子量为 600 的聚己二酸亚己基酯 20% 及作为聚合催化剂的三氧化锑 250ppm 混合，于 240℃ 1 小时内边搅拌边将压力从 600 Torr 缓慢降至 0.5 Torr，进而 在 0.5 Torr 下共聚合约 4 小时，获得聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) / 聚己二酸亚己基酯 (PHA) 共聚物 P9。P9 主要是 PBT/PHA 的嵌段共聚物，一部分用于酯交换反应，无规共聚物化。

与参考例 14 的与丙交酯的聚合大致相同，但是在聚合体系中混合数均分子量为 6300 的聚乙二醇 (PEG) 2.5%，进行混合，使之反

应，获得聚乳酸/PEG 嵌段共聚物 P10。

与比较参考例 6 的 DY7 相同，将 P9 纺丝延伸从而获得延伸丝 DY11。DY11 的物性值是，强度 3.6g/d、延伸率 58.0%、初期弹性率 28.6g/d、纤度 3d、重均分子量 46000、熔点 231℃。

同样，按相同方法将 P10 纺丝延伸获得 DY12。DY12 的特性值是，强度 4.3g/d、延伸率 33.1%、初期弹性率 59.4g/d、纤度 3d、平均分子量 97000、熔点 171℃。

以 P9 作为鞘成分，以 P10 作为芯成分，与参考例 14 的 DY9 相同，用螺旋挤压机熔融，按 P9/P10 的复合比率 1/2 复合成同心的芯鞘型，制得延伸丝 DY13。DY13 的物性值是，强度 4.1g/d、延伸率 36.1%、初期弹性率 58.0g/d、纤度 3d。

对 DY11、DY12、DY13，进行土壤中的 3 年间的劣化试验。其结果是，DY11 的半衰期约 3 年，DY12 的半衰期约 6 个月，大致成直线地进行劣化。与此不同，复合纤维 DY13 则直至 24 个月劣化都是缓慢进行，其后急速劣化，半衰期为 27 个月。

实施例 10

将 L—丙交酯和相对于此为 2.5% 的数均分子量为 8200 的 PEG 共聚合而成的熔点为 166℃、平均分子量为 180000 的聚合物（易分解性聚合物—1）和、数均分子量为 19000 的 PBT（芳香族成分 67%、熔点为 220℃）于 235℃熔融复合纺丝，在空气中冷却，注油后以 1200m/min 的速度卷取，于 80℃以 3.94 倍延伸并于 130℃进行拉紧

热处理，获得 150g/48f 的延伸丝 Y1。Y1 的横断面复合结构是图 14 那种辐射型，复合比（易分解性聚合物—1/芳香族聚酯）是 1/5。

将用 Y1 编织而成的圆形编织物，用氢氧化钠的 0.1% 水溶液煮沸 15 分钟后，水洗、干燥即获得编织物 K1。通过这种碱处理，Y1 中的易分解性聚合物 1 完全被分解除去，纤维超级细化。K1 极柔软，擦拭镜子和玻璃等表面污染的清扫能力极优。而且，上述易分解性聚合物 1 在 25℃ 的 0.1% 氢氧化钠水溶液中的分解（重量减少）速度，是 10%/10min。另一方面，上述 PBT 在相同条件下可确认不分解，上述芳香族聚酯的分解速度，是上述易分解性聚合物的 1/200 以下。

清扫力的测定，是在镀铬的金属镜面上均匀涂复机油脂膏 1mg/cm²，用编织物擦拭 1 次后残留在镜面上的脂膏，用傅里叶变换红外分光光度计，用反射法测定的方法（本发明者们在特开昭 2—240566 公报中公开的方法）进行测定。用 K1 擦拭后残留的脂膏量为 0.3μg/cm²，但用碱处理前的编织物擦拭后残留的脂膏量为 33μg/cm²。也就是，K1 经过碱处理（分解，超细纤维化）后其清扫能力大约变为 110 倍。

实施例 11

按 L—乳酸/D—乳酸为 97/3 那样使用 L—丙交酯和 DL—丙交酯，相对于乳酸成分使数均分子量为 8200 的聚乙二醇 2% 共聚合而成的平均分子量为 180000、熔点为 161℃ 的聚乳酸共聚物（易分解

性聚合物—2) 和, PBT 中共聚含有 15% 的聚己二酸亚丁基酯的重均分子量为 22000、熔点为 194℃、芳香族成分含有率为 57% 的芳香族聚酯, 与实施例 10 的 Y1 同样, 进行复合纺丝、延伸、热处理后即获得 Y2。

由 Y2 构成的编织物, 用碳酸钠 (3%) 水溶液煮沸 15 分钟后, 水洗、干燥即获得编织物 K2。通过这种弱碱处理, Y2 中的易分解性聚合物—2 完全被分解除去, 纤维超极细化。K2 与实施例 10 的 K1 一样, 极柔软, 清扫能力优良。

以前的复合纤维, 不能通过碳酸钠这种弱碱分解。上述易分解性聚合物—2 在 25℃、氢氧化钠 0.1% 水溶液中的分解速度为 15%/10min。上述 PBT/聚己二酸亚丁基酯共聚合共聚物在相同条件下的分解速度是 0.1%/10min。也就是, 构成 Y2 的芳香族聚酯的加水分解速度, 是易分解性聚合物 2 的 1/150。

实施例 12 及比较例 4

将充分干燥 (水分率为 90ppm 以下), 并预先熔融的光学纯度为 99.7% 的 L—丙交酯和, 同样干燥熔融, 添加有 0.1% 作为受阻酚类防氧化剂的チバイガギー社制のイルカノツス 1010 的数均分子量为 8200 的 PEG (日本油脂 (株) 制的 #6000), 按 98/2 的比率供入 2 轴混炼机的原料供给部。同时, 作为聚合催化剂, 添加相对于丙交酯为 0.3% 的二辛酸锡。2 轴混炼机, 如图 1 及图 2 所示, 是将直径为 30mm 的输送螺旋杆和呈 2 翼形厚度为 7mm 的搅拌元件许多个

组合而成的，在原料供给部及 2 个通气孔部安装有输送螺旋，在其它部分安装有搅拌元件。圆筒体的断面、中央部位是中间缩颈的椭圆形、温度为 190℃，从第 1 通气孔供给氮气，从第 2 通气孔排气。2 根旋转轴同方向旋转，旋转速度为 60 转/min。

将 2 辊混炼机出来的共聚物，供给相连接的直径为 25mm 并具有 2 个通气孔的第 2 个 2 轴混炼机。圆筒体的温度为 190℃，旋转按同方向旋转，速度为 40 转/min，由第 1 通气孔供给少量的氮气，第 2 通气孔与真空泵相连接，保持真空度约为 0.5 Torr 的同时，添加相对于聚合物为 0.1% 的上述防氧化剂。第 1 个 2 轴混炼机内的平均滞留（反应）时间为 5 分 30 秒，第 2 个 2 轴混炼机内的滞留时间为 12 分钟，合计的平均聚合时间为 17 分 30 秒。

由第 2 个 2 轴混炼机出来的聚合物，用齿轮泵加压送液，经 20μm 的过滤器过滤后，将熔液送到温度保持在 190℃ 的纺丝头。在纺丝头上装有 2 个具有 24 个直径为 0.2mm 小孔的喷丝头。纺出状态良好而且充分冷却固化的丝状物以 1000m/min 的速度作为未延伸丝卷取。进入纺丝头的共聚物的平均分子量为 90000。

延伸，是将延伸温度为 70℃，延伸倍率为 3.8 倍、延伸后的热处理于 120℃ 下连续进行。延伸可以不断丝地、良好地进行，可以获得强度为 4.2g/d、延伸率为 33.2%、纤维熔点为 173℃、熔化热为 10.8cal/g 的具有极优性质的纤维。

实施例 13

与实施例 12 大致相同，相对于丙交酯按各种共聚合比率共聚合
种种数均分子量的 PEG，聚合后直接纺丝。纺丝、延伸是在实施例
10 相同条件下实施。

所得纤维的各种特性示于表 11 中

表 11

No	PEG		纤维 物 性					
	数 均 分 子 量	添 加 率	平均 分 子 量	強 力 (g/d)	延 伸 率 (%)	熔 点 (℃)	熔 融 热 (cal/g)	取 向 度 (%)
1	1000	1.5	7.6 万	3.8	36	173	10.3	
2	2000	1.5	8.2	4.1	34	174	10.7	
3	3500	2.5	8.8	4.3	32	174	11.3	85
4	6000	2.5	9.5	4.8	36	173	10.4	87
5	6000	4.0	9.1	4.7	35	173	9.8	
6	8200	2.5	10.7	5.5	36	172	10.3	92
7	8200	6.0	9.7	5.1	34	173	9.5	
8	12000	4.0	9.6	4.7	32	174	11.2	

实施例 14 及比较例 5

将相对于充分干燥（水分率为 100ppm 以下）、并预先熔融的光学纯度为 99.8% 的 L—丙交酯，添加有 2% 的数均分子量为 8200 的 PEG（日本油脂（株）制的 #6000）的物料供入 2 轴混炼机的原料供给部。同时，作为聚合催化剂，添加相对于丙交酯为 0.3% 的二辛酸锡。使用将直径为 30mm 的输送螺旋杆和呈 2 翼形厚度为 7mm 的搅拌元件许多个组合成的 2 轴混炼机进行聚合。聚合温度规定为 190℃，从第 1 通气孔供入氮气，由第 2 通气孔排气。2 根旋转轴按同方向旋转，旋转速度为 60 转/min。

将 2 轴混炼机出来的共聚物，供给相连接的直径为 40mm 具有 2 个通气孔的第 2 个 2 轴混炼机。圆筒体的温度为 190℃，旋转按同方向旋转。旋转速度为 40 转/min，由第 1 通气孔供给少量的氮气，第 2 通气孔与真空泵相连接，保持真空度约为 0.5 Torr 的同时，添加相对于聚合物为 0.1% 的熔融的上述防氧化剂。由第 2 个 2 轴混炼机出来的聚合物，用齿轮泵加压送液，经 20μm 的过滤器过滤，从口径为 3mm 的喷嘴中挤出，用水冷却、固化后，切断制成碎粒状物 P11。第 1 个 2 轴混炼机内的聚合物的平均滞留（反应）时间为 5 分 30 秒，第 2 个 2 轴混炼机内的滞留时间为 16 分钟，合计的平均聚合时间为 21 分 30 秒。P11 没有着色，透明性优良。

将 P11 在 210℃ 的螺旋挤压机中熔融，由孔径为 0.2mm、温度 200℃ 的孔眼纺出丝，空气中冷却、注油后以 800m/min 的速度卷取，

获得未延伸丝 UY8。将 UY8 于延伸温度 70℃、延伸倍率 3.7 倍延伸、拉紧状态下于 120℃热处理，以 600m/min 的速度卷取，获得 75d/18f 的延伸丝 DY14。以同样方法获得 15d/4f 的延伸丝 DY15。

将 DY14 放入盘形假捻机，制得羊毛加工丝。超越进给率（才一バーフノ一卜）为 2%，假捻温度为 130℃，获得捻数为 2700 个/m 的良好加工丝。按同样方法，制得 S 捻丝和 Z 捻丝各 2 根。

将 15d/1f 的酯类氨基甲酸乙酯丝按 4.0 倍伸长，旋转时按 1900 转/min 的比例将 DY5 包覆，获得包芯丝 CV1。

使用永田精机（株）制的连裤袜编织机（Super 4—II, 40, 400 针），将包芯丝和 20d/6f 的生丝交互编织制得腿脚部位。裤叉部位是用 75d/18f 的加工丝制造。

编织后，在 60℃进行通常的精制，放入脚模型中于 115℃进行调理，精加工。穿着时的感觉，比用尼龙/氨基甲酸乙酯制成的裤袜稍感牢固，但在手感方面有干燥感、夹快感。

作为比较例，代替上述的 CV1，使用尼龙的包芯丝 CV2 和加工丝制得连裤袜。穿着时具有良好的柔软和滑溜的感觉。

实施例 15

将实施例 14 制得的 2 种连裤袜于 8 月末埋入土中（防府市钟纺町 4—1，钟纺（株）合纤维研究所的庭院）中，每 1 个月取出 1 次、观察形态变化、强度变化。

表 12 中示出结果，使用乳酸系纤维的物品随时间的经过其强度

降低，但使用尼龙丝的物品几不变化。

表 1 2

试样	1个月后		3个月后		6个月后	
	形状	强度	形状	强度	形状	强度
CV1	无变化	3.4g/d	稍有皱纹	2.5g/d	有裂纹	1.5g/d
CV2	无变化	5.6g/d	无变化	5.5g/d	无变化	5.3g/d

本发明的生物分解性聚酯共聚物，其生物分解性、强韧性及耐热性优良、透明性及熔融流动性优良，能顺利且高效率地进行熔融聚合，而且能顺利且高效率地进行熔融成形，熔融制膜（膜化）、熔融纺丝。而且，本发明的共聚物，劣化和着色少，均匀性、透明性优良，能以高效率制出高品质的成形品、薄膜、和纤维等。在先有技术方法中，由于聚合工序中的劣化物和变质物，在所得制品上常发现有所谓缩孔和斑点，不仅有损外观，而且在薄膜和纤维制造时不能顺利地以高效率进行，但用本发明的共聚物，一开始就可获得能工业规模生产薄膜和纤维的聚合物。

本发明的共聚物，与未改性聚乳酸相比较，具有①分解速度大，②冲击强度优良、③染色性优良等特征，可广泛用于纤维、薄膜、成形品领域。分解速度大的适用于需要早期分解的例如包装用薄膜及其它用过即扔弃的用途；优良的冲击强度适用于各种成形品用途；优良的染色性适用于衣料用及非衣料用纤维用途。

本发明成形品中的热熔粘结性聚乳酸纤维，是将熔点不同的聚乳酸系聚合物复合而成的纤维组成的，通过在规定温度下加热加压，一方的聚合物仅部分熔融，可保持纤维的形态将纤维热熔粘结。因此，如果使用本发明的热熔粘结性聚乳酸纤维，可以无粘结剂方式制得全完全循环型生物分解性无纺布。

将作为本发明成形品的长丝（热熔粘结性聚乳酸纤维）经纬正交层叠，或做成低密度织物和纱，将其交叉点加热熔融以致热熔粘

结，由此制得超轻量的网，获得新型的完全生物分解性包装材料。进而，将编织布通过热压延辊，将编织网眼热熔粘结，还可获得密封性布。

本发明成形品中的复合纤维具有在使用中(比使用期间更前)的强度劣化缓慢，一旦过了使用期间则急速进行劣化的极好特性，保持高的可靠性。与此不同，先有技术中单成分类型的分解性纤维的劣化是随时间大致成直线地进行，因而即使在使用中劣化也是显著进行，存在使用(可使用的)期限不清楚的大问题，而且，使用后也以与使用中大致相同的速度劣化，因而使用期间长的物品不劣化而残存下来从而成为各种事故的原因，而本发明的复合纤维可在使用后急速劣化，因而可防止这类事故。进而，本发明的复合纤维具有通过选定鞘和芯的成分聚合物及其复合比率和断面形状，可自由设计具有广范围分解特性的纤维，并容易以高效率制造的极好特征。而且，本发明的复合纤维其鞘部分可充分延伸，而且能使芯和鞘足够牢固地粘结在一起，即使有摩擦等外力也可防止鞘易受损伤，或鞘和芯剥离，实际使用时也可充分发挥其特征，可靠性极高。

本发明成形品中的复合纤维可以高速制造均匀性优良的制品，与以前的包覆法等生产的物品相比较，在工业上是极有利的。

本发明成形品中的复合纤维，可通过中性环境、弱碱环境及生物的作用分解除去易分解性聚合物，可安全、容易且高效率地获得极细纤维、超极细纤维、异形断面纤维及特殊断面纤维。分解处理

及废水中和所需用的药剂也只是少量扔弃、废水中的有机物可用活性污泥法等容易且完全地去除，因而从环境保护观点来看是极理想的。此外，还有能在海水中和土块中分解的特征，在这种情况下则不需要特殊的分解工序，利用该特征的新用途，例如可期待新型农业用品和渔业用品的开发和新型缝合线方面的应用。

按照本发明方法，与先有技术相比，工序数显著减少，可廉价的获得强度和（或）耐热性优良的生物分解性聚酯纤维。尤其是，聚合和纺丝工序直接连结，因而可获得聚乳酸类聚合物的分子量几乎不降低的极好效果。

本发明的生物分解性聚酯共聚物，具有生物分解性，强韧性和耐热性优良，并且劣化和着色少，均匀性、透明性及熔融流动性优良，可顺利而高效率地进行熔融聚合；同样顺利而高效率地进行熔融成形、熔融制膜（膜化），熔融纺丝，因而用于成形品、薄膜、纤维等的制造。

使用具有上述特性的本发明生物分解性聚酯共聚物制得的各种成形品，在广泛用途范围，例如薄膜的情况下适合用于一般包装用、食品包装用、农业资料等方面；纤维的情况下适合用于农料用、非农料用、医疗用、卫生材料用、农业用、钓线、鱼网、一般材料用、工业材料用等用途；此外，还可以编织物，织物，无纺布、纸、毡、纱、带、绳索等其它形态使用。

本发明的成形品，例如可用于食品饮料容器、洗涤剂及其它日

用品容器、药品、化妆品容器等容器类、机械及电器的部件、家具、建筑材料及其它各种用途，因以前制品的聚乳酸均聚物太脆而不能使用的领域也可广泛使用。以前的聚乳酸/PEG 共聚物，其强度和耐热性差，与此不同，本发明具有优良的强韧性及耐热性，因此可通过煮沸或高压蒸汽进行杀菌处理，在医疗领域、卫生材料。食品领域，化妆品领域等也适于使用。

本发明成形品中的热熔粘结性聚乳酸纤维，是由熔点不同的聚乳酸类聚合物复合而成的纤维，因而通过在规定温度下加热加压，仅使一方的聚合物部分熔融，可在保持纤维的形态下将纤维之间热熔粘结，可用于无粘合剂制造全完全循环型生物分解性无纺布。制得之无纺布具有足够的抗拉力、抗撕裂力及剥离强度，因而适合用于土木・建设用袋、植被垫等用途。作为衣料用品、卫生用品也合适，作为先有技术得不到的完全生物分解性材料，其利用价值极高。尤其是，作为适合生物体的创伤被覆材料也是有用的。

将作为本发明成形品的长丝经纬正交层叠，或做成低密度织物和纱，将其交叉点加热熔融使之熔融粘接，从而可制得作为超轻量网的新型完全生物分解性包装材料。进而将编织布通过热压延辊，将编织网眼热熔粘结，即可获得气密性布。

作为本发明成形品的纤维，在连续的长丝和切断的短丝和纺粘性织物、快速（フラッショ）纺丝等方法中可用于制取各种纤维。

在普通的衣料领域中，由于杨氏模量和伸长回复弹性与尼龙相

比美，因而也可用于至今使用中有阻抗的内衣、袜子等用途。

说 明 书 附 图

图 1

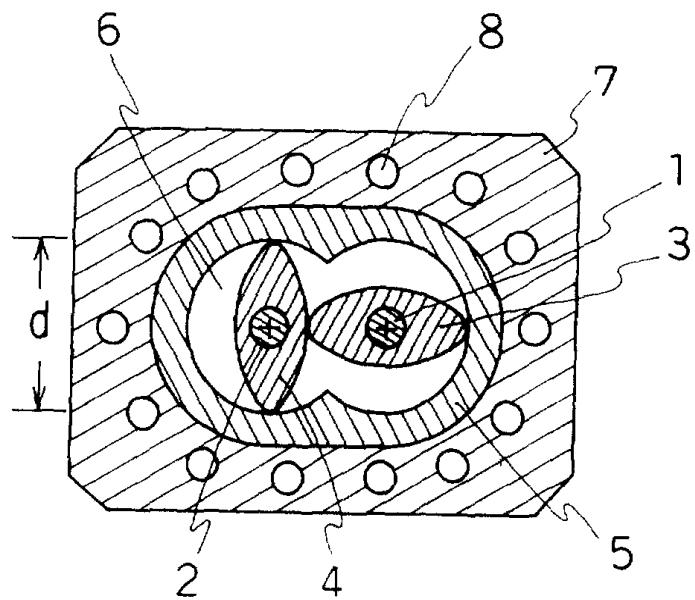


图 2

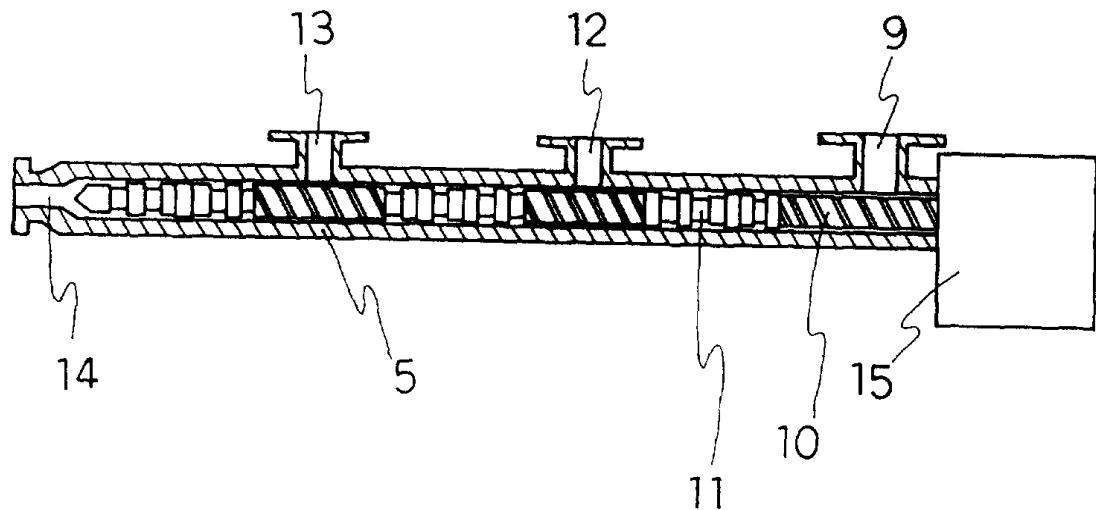


图 3

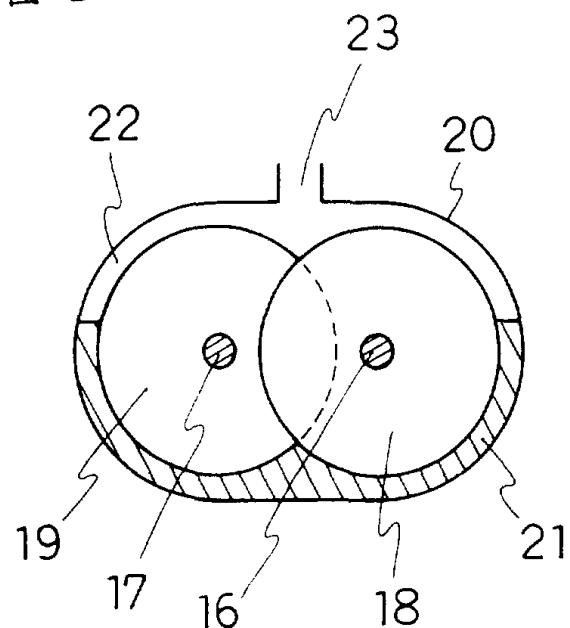


图 4

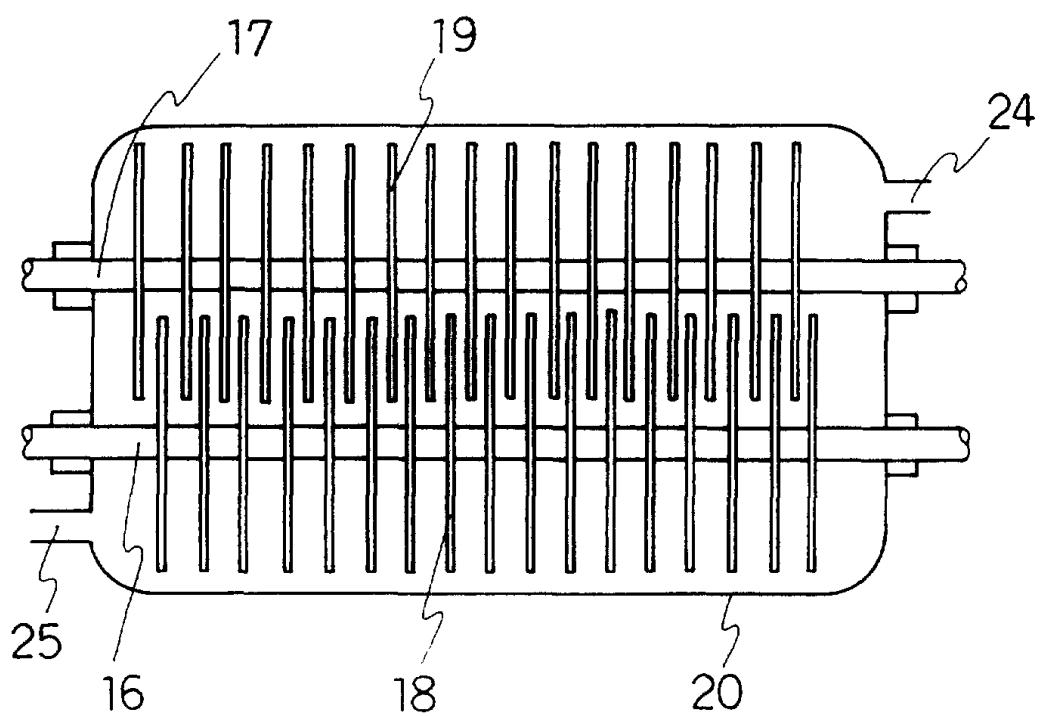


图 5

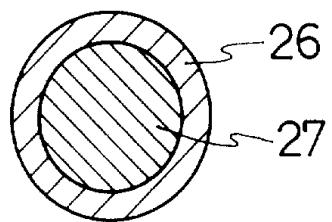


图 6

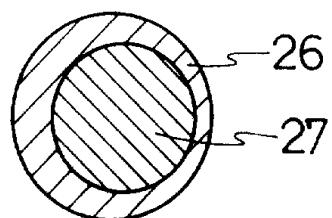


图 7

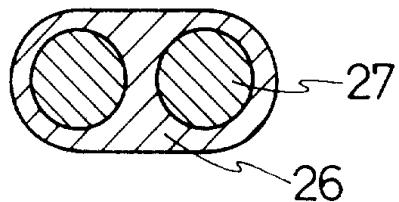


图 8

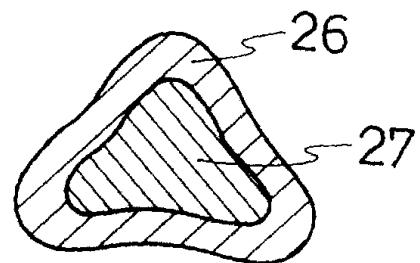


图 9

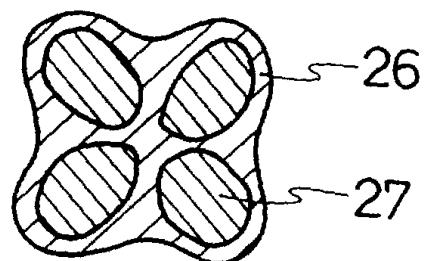


图 1 0

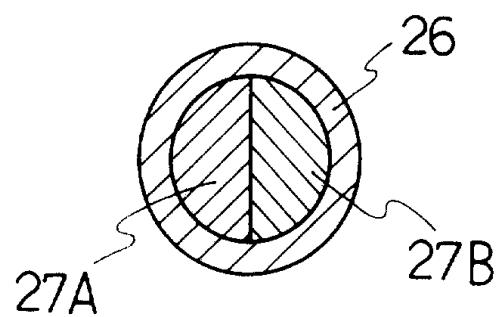


图 1 1

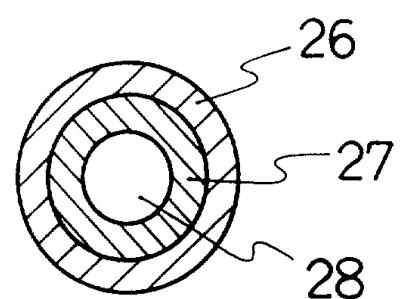


图 1 2

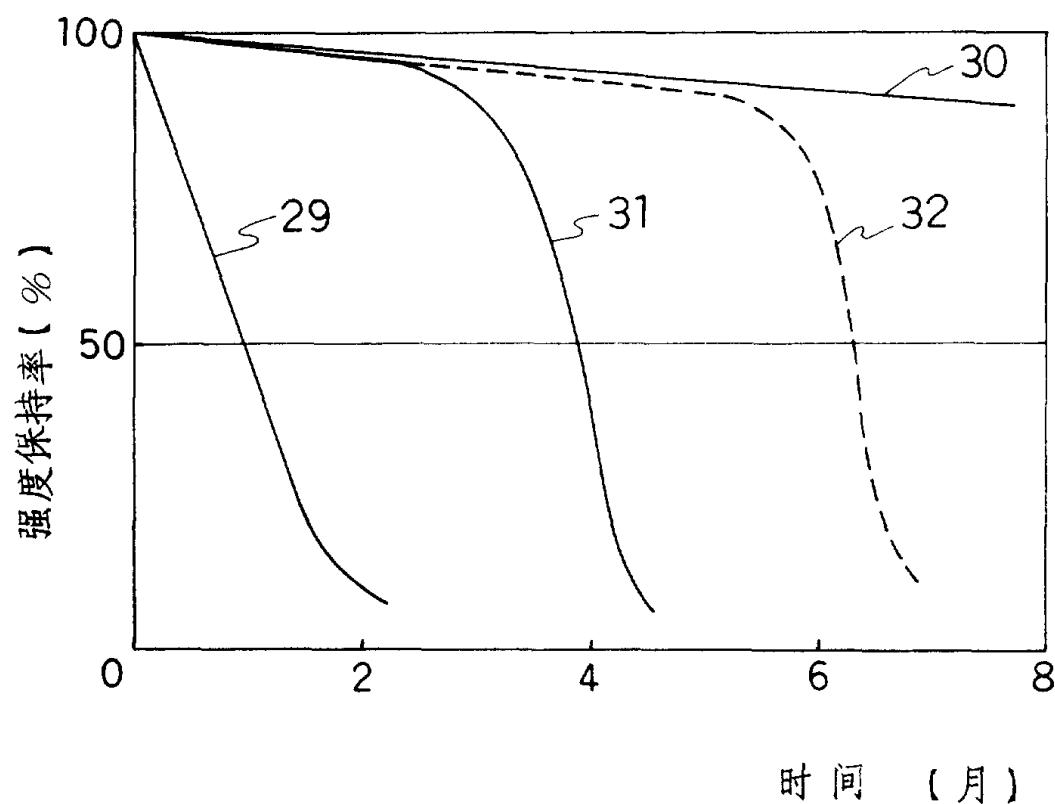


图 1 3

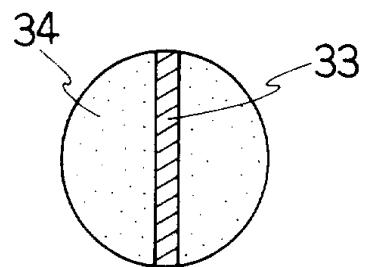


图 1 4

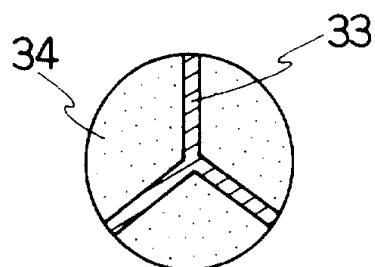


图 1 5

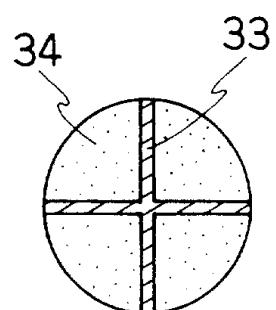


图 1 6

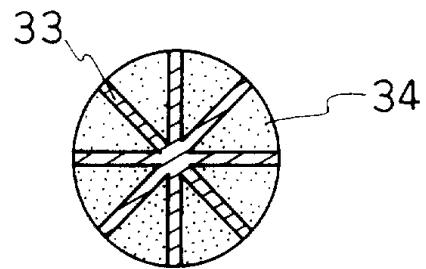


图 1 7

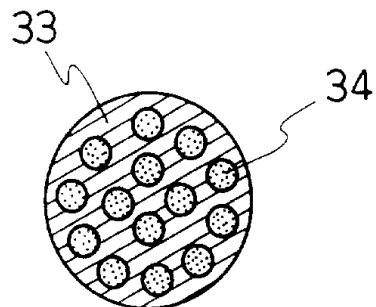


图 1 8

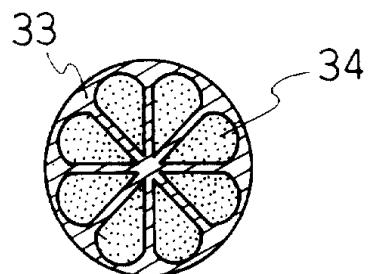


图 19

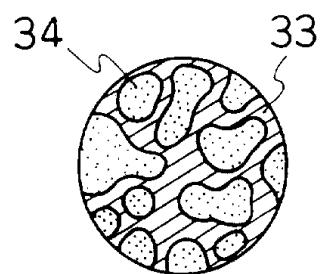


图 20

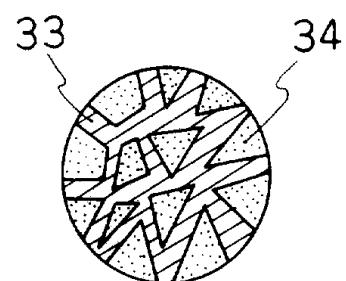


图 21

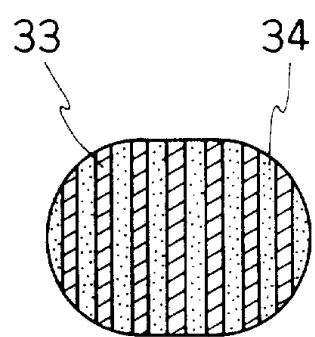


图 2 2

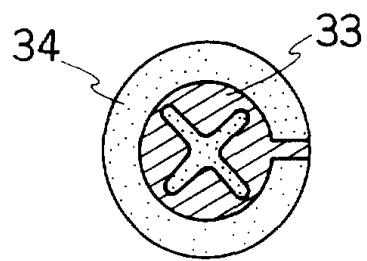


图 2 3

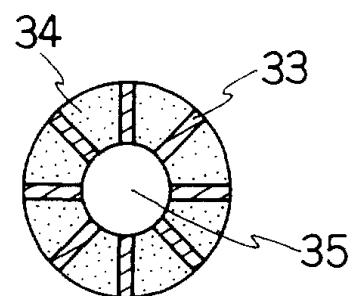


图 2 4

