

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98801482.3

[45]授权公告日 2002年4月24日

[11]授权公告号 CN 1083499C

[22]申请日 1998.10.1 [24]颁证日 2002.4.24

[21]申请号 98801482.3

[30]优先权

[32]1997.10.7 [33]JP [31]291653/97

[32]1998.6.30 [33]JP [31]183145/98

[86]国际申请 PCT/JP98/04424 1998.10.1

[87]国际公布 WO99/18267 日 1999.4.15

[85]进入国家阶段日期 1999.6.7

[73]专利权人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72]发明人 稻田真也 佐藤政弘 吉持驶视

大森昭夫 德永勋 洼津彰

西山正一 佐野友之

[56]参考文献

JP3-126749A 1991.5.29 C08L29/04

JP5-078909A 1993.3.30 D01F6/34

JP59211613A 1984.11.30 D01F6/48

审查员 姚文

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

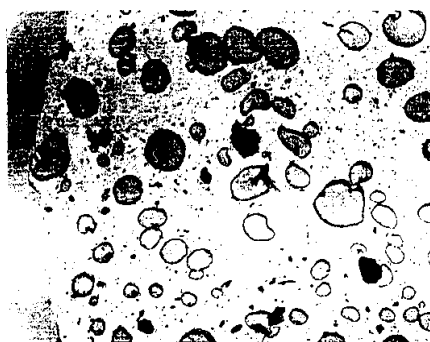
代理人 邵红 齐曾度

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 1 页

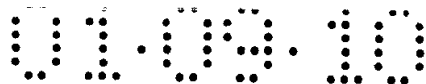
[54]发明名称 聚乙烯醇类阻燃纤维

[57]摘要

把乙烯醇类聚合物与卤代乙烯类聚合物溶于以二甲基亚砜为代表的通用有机溶剂中,得到乙烯醇类聚合物溶液中存在粒径为1~50 μm 的卤代乙烯类聚合物溶液之纺丝原液,把此纺丝原液于由甲醇等固化溶剂与上述有机溶剂所构成的低温固化浴中进行纺丝、萃取、干燥、干热牵伸、根据需要施以热收缩或进一步缩醛化等而得到纤维。由此方法得到形成了乙烯醇类聚合物为海相、卤代乙烯类聚合物为0.1~3 μm 的岛相,和乙烯醇类聚合物结晶度为65~85%的纤维。本发明的聚乙烯醇类阻燃纤维在作为衣料、生产资料、生活资料等方面是有用的,它的生产成本低且纺丝稳定性与热水中的尺寸稳定性优异。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



权 利 要 求 书

1. 一种聚乙烯醇类阻燃纤维，其特征在于，它是由聚合度 1000 以上，皂化度 98 摩尔%以上的乙烯醇类聚合物(1)与含卤乙烯类聚合物(2)所构成的，并且它是其中(1)为海成分，(2)为岛成分的海岛纤维，且纤维横截面中(2)的岛的大小为 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ 以及(1)的结晶度为 65~85%。
2. 权利要求 1 中记载的聚乙烯醇类阻燃纤维，其特征在于，它含有相对于(2)为 0.1~10 重量%的皂化度为 50~90 摩尔%的乙烯醇类聚合物(3)。
3. 权利要求 1 中记载的聚乙烯醇类阻燃纤维，其特征在于，它含有相对于聚合物总重量为 0.1~15%的选自锡化合物和锑化合物中的至少一种化合物。
4. 一种聚乙烯醇类阻燃纤维的制造方法，其特征在于，它是把聚合度 1000 以上皂化度 98 摩尔%以上的乙烯醇类聚合物(1)和含卤乙烯类聚合物(2)溶解在二甲基亚砷中得到纺丝原液，然后把它在由对(1)具有固化能力的固化溶剂与原液溶剂混合之固化浴中进行湿法或干湿法纺丝，在湿牵伸后，萃取除去纤维中的溶剂、再干燥、进一步进行干热牵伸、必要时再进行热处理或缩醛化而制得聚乙烯醇类阻燃纤维；在所述纺丝原液中具有溶液(2)以岛状存在于溶液(1)中的海岛结构且溶液(2)的岛径为 $1\sim 50\mu\text{m}$ 。
5. 权利要求 4 中记载的制造方法，其特征在于，在纺丝原液中当溶液(2)的岛径变化速度在 $1\mu\text{m}/\text{h}$ 以上的场合，从形成纺丝原液直至纺丝之间连续搅拌纺丝原液。
6. 权利要求 4 中记载的制造方法，其特征在于，纺丝原液是由把(1)、(2)和相对于(2)为 0.1~10 重量%的皂化度 50~90 摩尔%的乙烯醇类聚合物(3)一起溶解于二甲基亚砷中得到的。
7. 权利要求 4 中记载的制造方法，其特征在于，聚合物(2)和(3)中至少部分是使用由在含卤乙烯类单体聚合时加有相对于所述单体重量的 0.1~3 重量%的聚合物(3)所得到的含有聚合物(3)之聚合物(2)。
8. 权利要求 4 中记载的制造方法，其特征在于，部分(3)是用

权利要求 7 的含有(3)的(2)且其余的(3)是在调制纺丝原液时加入的以使纺丝原液中(3)的量为纺丝原液中聚合物总量的 0.1~8 重量%。

9. 权利要求 4 中记载的制造方法，其特征在于，纺丝原液中混合有相对于聚合物总重量的 0.1~15 重量%的选自锡化合物和铈化合物中的至少一种化合物。



说明书

聚乙烯醇类阻燃纤维

技术领域

5 本发明涉及在工业上生产成本低且纺丝稳定性与热水中的尺寸稳定性优异的乙烯醇类聚合物(以下简称PVA)类阻燃纤维,并涉及可适合于用作防护服等衣料、窗帘、地毯等生活资料、汽车座等工业资料的纤维。

背景技术

10 作为阻燃纤维,大家知道的有由阻燃性单体共聚合的聚丙烯腈纤维与聚酯纤维、捏合或反应引入阻燃性试剂的人造纤维、聚合物本身阻燃的热固性纤维与芳香酰胺纤维以及用阻燃性试剂后加工的棉花与羊毛等。不过,在燃烧时聚丙烯腈纤维产生氰化氢气体、聚酯纤维被熔成小滴、热固性纤维的纤维强度低、芳香酰胺纤维价格高、棉花与羊毛经后
15 加工之后存在手感发硬和耐洗性降低等问题,为改善这些性能已进行了研究。

另一方面,有关PVA类阻燃纤维已知的有特公昭·37-12920号公报和特公昭49-10823号公报等,他们在作为消防服与工作服等衣料领域及地毯等生活资料领域、汽车座等生产资料领域等是有用的,然而其价
20 格高的问题使其大量生产成为困难。

历来的PVA类阻燃纤维是用由氯乙烯类聚合物(以下简称PVC)的水乳液加入到PVA水溶液中得到之纺丝原液来纺丝的,但是由于PVC在水中不溶解,而市售便宜的PVC是粉末状PVC,难于在历来的以水为纺丝原液的溶剂中使用,而必须使用价格比粉末PVC高数倍的PVC乳液。
25 为使PVA类纤维阻燃,就必须使用相当于PVA百分之几十的这种高价PVC,PVA类阻燃纤维的成本也就高了。而且,PVA与PVC乳液的混合水溶液在纺丝温度附近的70~100°C是不稳定的,特别在通过齿轮泵时其机械稳定性不够,为使其稳定就必须添加表面活性剂等,这就进一步提高了成本。

30 还有,历来PVA类阻燃纤维的制造过程是把乳液粒径0.01~0.08 μm 的PVC乳液与PVA水溶液混合,再根据需要加入锡化合物或铈化合物的液体而得到纺丝原液,在由硫酸钠水溶液构成的固化浴中进行湿法纺

丝、干燥、干热牵伸、热处理、必要时进一步用甲醛水溶液等来进行缩醛化处理以改善耐热水性。另外，为得到高强度，把加有硼酸的 PVA 与 PVC 乳液的混合水溶液的纺丝原液喷出的丝进入由氢氧化钠与硫酸钠混合水溶液构成的固化浴中，使之进行硼酸交联纺丝。由于在任何一个方法中固化浴使用的是脱水盐硫酸钠，刚固化后纤维表面就形成了一致密的皮层，而成为断面不均匀的皮/芯结构，其芯部的结晶容易变得不充分。事实上，这种纤维的 PVA 之结晶度都较低，仅 50~60%。据此，还有用甲醛化等处理来改善尺寸稳定性特别是干湿尺寸稳定性的余地。

上述之已有的 PVA 类阻燃纤维与其它阻燃性纤维相比，是有优点的，但他们的应用受到了高制造成本和尺寸稳定性不充分等的限制。

本发明的课题是提供在工业上可便宜生产且纺丝稳定性优异的 PVA 类阻燃纤维，而且已有的 PVA 类阻燃纤维存在有热水中尺寸稳定性差的缺点，在本发明中也已加以克服。

发明揭示的内容

鉴于上述状况，本发明人等刻意研讨了采用便宜的市售 PVC 粉末制造 PVA 类阻燃纤维的课题，结果实现了本发明。

即，本发明的 PVA 类阻燃纤维是由聚合度 1000 以上、皂化度 98% (摩尔) 以上的 PVA(1) 和含卤乙烯聚合物(以下简称 PVX)(2) 所构成的，且以(1)为海成分、(2)为岛成分的海岛纤维，其纤维横截面中(2)岛的大小为 0.1~3 μm ，而且(1)的结晶度为 65~85%。

还有，本发明的 PVA 类阻燃纤维制造方法是，把上述(1)和(2)溶于通用的溶剂中得到的纺丝原液在由对(1)具有固化能力的固化溶剂与原液溶剂混合构成的固化浴中进行湿法或干湿法纺丝，经湿牵伸后，萃取除去纤维中含有的原液溶剂，然后干燥并进一步干热牵伸，再根据需要进行热处理和缩醛化来制造 PVA 类阻燃纤维；其纺丝原液具有(2)的溶液以岛状态存在于(1)的溶液中的海岛结构，而且(2)的溶液的岛径为 1~50 μm 。

附图的简单说明

图 1 是本发明纤维的一个示例的断面形状用 2 万倍透射型电子显微镜摄下的照片；图 2 是混合了已往的 PVC 乳液的水系 PVA 类阻燃纤维的一个示例的断面形状用 2 万倍透射型电子显微镜摄下的照片。在图 1 和图 2 中，灰色的分散成分是 PVC，看到的比其稍白的分散介质成分是 PVA，

黑色物质是偏锡酸，这黑色物质是偏锡酸是由 EDX 分析所确定的。这些图中 2cm 相当与实际上的 1 μ m。

实施发明的最佳方案

5 本发明纤维的海成分即基体成分是聚合度 1000 以上、皂化度 98% (摩尔) 以上的 PVA。PVA 是与赋予阻燃性的 PVX 有共同溶剂而且由羟基形成强分子间氢键使高强度海/岛结构纤维成为可能的仅有的一种广泛使用的聚合物。

10 本发明所述 PVA(1) 是指乙烯醇单元占总结构单元 70% (摩尔) 以上的聚合物，因此，与 30% (摩尔) 以下的乙烯、衣康酸、乙烯胺、丙烯酰胺、马来酸酐、含乙烯基的磺酸化合物等单体共聚也是好的。为得到高强度纤维其皂化度必须在 98% (摩尔) 以上，99% (摩尔) 以上为好，99.8% (摩尔) 以上更好，上限值是 100% (摩尔)。据此，在 PVA(1) 中共聚有相对于乙烯醇单元和可皂化乙烯单元总量的 0~2% (摩尔) 的乙酸乙烯酯单元或三甲基乙酸乙烯酯单元等可皂化乙烯单元也是好的。
15 的。基于与上述皂化度同样的理由，PVA 的聚合度必须在 1000 以上，在 1500 以上为优选。不过，聚合度 2 万以上的 PVA 在工业上难以生产。还有，为改善耐水性，在纤维化之后的后反应以用甲醛、戊二醛、壬二醛等单醛类或二醛类或其衍生物使 PVA 发生分子内或分子间缩醛化为好，进一步说，用这些醛之外的其它交联性试剂使之发生分子内或分子
20 间交联也是好的。

25 本发明纤维的岛成分是 PVX。本发明纤维的阻燃来源于用 PVX 作岛成分。本发明所述 PVX 是指含卤元素，即氟、氯、溴、碘中任一的乙烯单元占构成 PVX 的总乙烯单元 50~100% (摩尔) 的乙烯聚合物。例如，氯乙烯类聚合物 (PVC)、偏氯乙烯类聚合物、溴乙烯类聚合物、偏溴乙烯类聚合物、氯代聚烯烃、溴代聚烯烃等。其中，从阻燃性、耐热分解性、成本的综合平衡观点来说，以 PVC 为优选。而且，如果不因共聚而造成阻燃性有太大破坏的话，在 PVX 中可与乙烯单元以外的单体共聚。

30 PVX 的结晶性低，不能成纤或纤维化时只能得到低强度物，特别是作为价格性能比优异的短纤维制造方法之湿法纺丝法还没有制造过 PVX 纤维。本发明的纤维含有作为岛成分的 PVX，在纤维暴露于高温燃烧时产生卤化氢气体，捕捉了在燃烧中产生的自由基，从而抑制燃烧，因此它起到了功能性组分的作用。

本发明的纤维优选含相对于 PVX(2) 为 0.1~10% (重量) 之皂化度 50~90% (摩尔) 的 PVA(3)。(1) 的溶液与 (2) 的溶液的共混液经放置其溶液 (2) 构成的岛发生凝聚, 导致拉丝性变差, 使纺丝困难。与此情况相反, (3) 的存在使原液放置时溶液 (2) 构成的岛的凝聚难以发生。PVX 与 PVA 本质上相溶性差, 但是由于 (3) 含多个乙酸基, 表面活化能大, 因此与 (2) 的亲水性也高。这样的表面活化能高的 (3) 起到了作为 (1) 和 (2) 的中介的相溶剂的作用, 结果是提高了由 (2) 溶液构成的岛的分散稳定性。作为这样的相溶剂的 PVA 其表面活化能要高, 因此低皂化度的 PVA 为好。虽然皂化度越低, 由 PVX 溶液所构成的岛成分的分散稳定性越高, 但过低反而使分散稳定性变差。所以, (3) 的皂化度以 50~90% (摩尔) 为好, 60~88% (摩尔) 更好, 70~80% (摩尔) 最好。作为相溶剂使用的 PVA(3) 的聚合度并无特别限制, 只要在 500 以上就可使用, 不过聚合度在 1700 以上更好。然而聚合度在 2 万以上的 PVA 在工业中难以生产。

这里所述的皂化度 50~90% (摩尔) 的 PVA 是指乙烯醇单元为相对于皂化前可皂化单元总量的 50~90% (摩尔) 的聚合物, 据此, 它有 10~50% (摩尔) 的可皂化单元乙酸乙烯酯或三甲基乙酸乙烯酯单元。进一步说, 除所指出的之外, 与含 30% (摩尔) 以下的乙烯、衣康酸、乙烯胺、丙烯酰胺、马来酸酐、含乙烯基的磺酸化合物等单体共聚也是好的。

当以聚合度 1000 以上、皂化度 98% (摩尔) 以上的 PVA(1) 为海成分、PVX(2) 为岛成分时, 以该 (1) 相对于 (1) 与 (2) 的总量为 55% (重量) 以上者为好。该 (1) 不到 55% (重量) 时, 部分 (2) 就变成海成分, 使强度下降, 在压出浴中 (2) 就有溶出的可能, 因此性能与加工性不好。另一方面, 当该 (1) 的量超过 95% (重量) 时, 纤维中卤含量低使阻燃性不充分。因此, 采用 (1)/(2) 的混合重量比在 95/5~55/45 的范围, 从阻燃性、强度等的综合平衡观点来看, 以 90/10~55/45 为好, 80/20~60/40 为更好。在不损及本发明的目的之范围内, 本发明中添加除 PVA 与 PVX 以外的聚合物以及各种稳定剂或着色剂也是好的。

本发明的 PVX 岛的大小必须为 0.1~3 μ m。本发明中所述 PVX 岛的大小是指: 把在一定长度状态下的纤维样品经缩甲醛化处理使 PVA 不溶之后, 用环氧树脂处理, 制成超薄切片 (厚度约 800nm), 用 RuO₄ 蒸汽染色, 然后用透射型电子显微镜 (以下简称 TEM) 观察放大 2 万倍的所得纤维超

薄切片的横截面，由所得电子显微镜照片中任意选出至少 50 个 PVX 的岛径之实测值的平均值。

历来的 PVA 类阻燃纤维的 PVC 之岛径几乎都不到 $0.1\mu\text{m}$ ，没有在 $2\mu\text{m}$ 以上的，而本发明的 PVA 类阻燃纤维的 PVX 岛径为 $0.2\sim 1.5\mu\text{m}$ 。由于历来的 PVA 类阻燃纤维是用粒径 $0.01\sim 0.08\mu\text{m}$ 的 PVC 乳液作为原料 PVC 使用的，在制造工艺中于高温下牵伸使其细径化，因此得到的纤维中的 PVC 岛的大小超不过 $0.08\mu\text{m}$ ，一般在 $0.05\mu\text{m}$ 以下。

与此相反，本发明中，使用 PVA 与便宜的 PVX 粉末的共同溶剂作为纺丝原液的溶剂，PVA 为海成分，PVX 为岛成分，所形成的海岛相分离溶液为纺丝原液，在固化浴中进行纺丝、压出、干燥、干热牵伸、必要时进行热处理等。由于本发明是由 (1) 与 (2) 的聚合物相分离来形成 (2) 岛的，在纺丝原液中 PVX 溶液岛的大小为 $1\sim 50\mu\text{m}$ 情况下，经干热牵伸后纤维的 PVX 的岛径变成 $0.1\sim 3\mu\text{m}$ 。历来的 PVA 类阻燃纤维中所用的 PVC 乳液的粒径为 $0.01\sim 0.08\mu\text{m}$ ，作为本发明的纺丝原液的 PVX 的岛径就过小，使纺丝原液不稳定，难于进行稳定纺丝。

进一步说，本发明纤维中聚合度 1000 以上的 PVA(1) 的结晶度为 $65\sim 85\%$ 。这是本发明纤维的重要特征。如前所述，由脱水凝固形成的历来的 PVA 类阻燃纤维的断面是皮芯结构，PVA 的结晶度低，为 $50\sim 60\%$ ，存在干湿尺寸稳定性问题。与此相反，本发明纤维是由冷却凝胶化来形成的，其固化大体均匀，结晶度高达 $65\sim 85\%$ ，因此其强度和干湿尺寸稳定性都比历来的纤维有大幅度提高。

还有，在本发明的 PVA 类阻燃纤维中，优选的是含有相对于聚合物总重量的 $0.1\sim 15\%$ (重量) 的选自于由锡化合物和锑化合物所构成的一群中的至少一种化合物的纤维，其阻燃性得到更进一步的改善。本发明所述的锡化合物是指含锡元素的化合物，并无特别限制，不过从加工性及成本观点看，以氧化锡和偏锡酸等无机氧化物为优选。至于锑化合物，是指含锑元素的化合物，并无特别限制，不过与锡化合物一样，以三氧化锑和五氧化锑等氧化物为优选。可以认为，这是由于，这些化合物与纤维在暴露于高温下因 PVX 分解产生的卤化氢反应生成卤化锡或卤化锑，捕捉了燃烧中的自由基而抑制了氧化反应，促进了 PVA 的脱水和碳化反应，而抑制了燃烧反应，提高了阻燃性。对阻燃性与加工性而言，锡化合物或锑化合物的含量以 $0.5\sim 10\%$ (重量) 为更好， $1\sim 7\%$ (重量)

最好。对于把它们分散在纺丝原液中的方法并无特别限制，以在把 PVA 与 PVX 加入到共同溶剂中溶解的同时加入锡化合物或锑化合物为好。

下面说明本发明纤维的制造方法。

5 首先，把 PVA 与 PVX 溶解于共同溶剂中形成纺丝原液。所述共同溶剂包括二甲基亚砷(以下简称 DMSO)、二甲基乙酰胺、二甲基甲酰胺等极性有机溶剂，从低温溶解性、聚合物低分解性等方面看以 DMSO 为好。原液中聚合物浓度的优选范围是 10~30% (重量)。

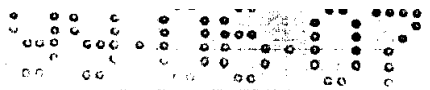
10 纺丝原液的 PVA 溶液中存在有由 PVX 溶液形成的 1~50 μm 粒子体系岛的相结构是重要的。用这样的原液纺丝时可以得到 PVX 岛的大小为 0.1~3 μm 的纤维。本发明所述纺丝原液的相结构是把纺丝原液滴在玻璃载片上，其厚度约 200 μm ，用奥林派斯光学公司制造的微分干涉显微镜装置 BX-60 型来照相和测定的值。本发明所述纺丝原液的粒径是指用上述微分干涉显微镜观察时取至少 50 个可判别粒子的实测值的平均值。对大多数 PVX 溶液的粒径超过 50 μm 的场合，加工性不太好，况且它不能长期稳定纺丝。还有，在大多数不足 1 μm 时就不能形成明确的 PVA 海相。15 优选的是有 1~40 μm 岛径的相结构，而 1~30 μm 者更好。

把纺丝原液在 80°下静置、PVX 岛径变化速度在 1 $\mu\text{m}/\text{h}$ 以上的场合下，从形成纺丝原液直至纺丝这段时间内连续搅拌纺丝原液为好。由于 PVA 与 PVX 本质上相溶性差，PVX 会因放置而随时间发生 PVX 岛的凝聚，20 导致拉丝性变差而难于纺丝。岛径变化速度是指原液溶解完了后立即以及放置 15h 之后之 PVC 平均岛径之差除以放置时间之值，它意味着 PVC 岛凝聚的难易。

据此，在本发明中提高 PVX 岛的分散稳定性是重要的，前述皂化度为 50~90% (摩尔) 的 PVA(3) 使它可能通过放置而脱泡。

25 由于皂化度为 50~90% (摩尔) 的 PVA(3) 的存在对于纺丝原液中 PVX(2) 的岛分散稳定性有很大的贡献，因此它的引入方法也是重要的。引入方法有在 (2) 悬浮聚合时加入 (3) 的方法和在纺丝原液溶解时加入 (3) 的方法。

30 前一种方法，由于聚合时 (3) 与 (2) 结合，即使添加量少时它也有效的贡献与 (2) 岛的分散稳定性。然而，当添加量多时就会产生聚合后洗净时气泡变大的问题。据此，添加量以相对于含卤乙烯类单体的 0.1~3% (重量) 范围为好。



另一方面，对后一方法来说，由于不能在基体 PVA(1) 与 (2) 的界面选择性的引入 (3)，与前一方法相比，要求其 (3) 的量就要多，但因没有发泡的问题故其添加量可以多。不过，添加量多就会使所得纤维的耐水性下降而是不合适的。添加量以相对于 (2) 的重量的 0.1~10% (重量) 为好，2~10% (重量) 特别好。

把前者与后者两者同时使用也是可以的。这种方法由于可以降低各个方法所存在的问题，即聚合时发泡和耐水性下降的问题，因此是优选的。在此场合，(3) 的量以相对于总 (2) 重量的 0.1~8% (重量) 中的小量为好。

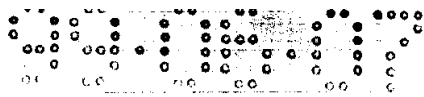
原液温度在 100°C 以下为好。超过 100°C 使 PVC 的溶解性加大，导致分解速度显著增加、带色显著，并使聚合度下降。为此，温度低是好的，但过低就使 PVC 与 PVA 在溶剂中的溶解性变差。所以，原液温度以 40°C 以上 90°C 以下为好，50°C 以上 80°C 以下更好。纺丝原液的粘度以湿法纺丝 10~400 泊、干湿法纺丝 50~2000 泊范围为优选。

对于聚合物的溶解方法并无特别限制，把另一种聚合物加入到溶解了的一种聚合物的溶液中的方法、各聚合物同时溶解的方法、各聚合物依此各自单独溶解于原液溶剂再混合的方法等都可以采用。另外，在纺丝原液中合并使用酸类、抗氧化剂等聚合物稳定剂是完全允许的。

把由如此得到的纺丝原液通过纺丝头进入固化浴中进行湿法纺丝或干湿法纺丝。在纺丝头与固化浴直接接触的湿法纺丝方法中，尽管纺丝头的喷丝孔之孔距较窄，也可以进行纤维彼此不粘连的纺丝，因此适合于使用多孔纺丝头的短纤维纺丝。另一方面，在固化浴与纺丝头之间设置有空气间隙的干湿法纺丝中，在空气间隙的拉伸大而适合于长丝纤维的高速纺丝。本发明中，可根据目的或用途来相应适当选择究竟是用湿法纺丝还是干湿法纺丝。

本发明所使用的固化浴是由固化溶剂和原液溶剂构成的混合液。固化溶剂优选的是对 PVA 具有固化能力的甲醇、乙醇等醇类、丙酮、甲乙酮等酮类。而且固化浴中固化溶剂/原液溶剂的组成重量比为 25/75~85/15。固化浴的温度以 30°C 以下为好，为使均匀冷却凝胶化，在 20°C 以下甚至 15°C 以下为优选。不过，在低于 -20°C 后使纤维的湿牵伸困难，故应在 -20°C 以上为好。

本发明纤维由于含有 PVX，因此在暴露于高温下容易带色。由于在



断面方向的固化均匀，只需干热牵伸就可使 PVA 取向和结晶，采用一般的 PVA 纤维，干热牵伸后并不进行高温热处理就可得到充分取向和结晶的纤维。由此，减少了暴露于高温的机会，也就抑制了带色。当然，在本发明中，为进一步改善耐水性，进行干热处理或进一步缩甲醛化处理等也是完全无妨的。

本发明中，为合适维持固化水平，在固化浴中的有机溶剂类固化溶剂与原液溶剂的组成比是重要的，本发明采用的重量比是在 25/75~85/15 的范围。在固化浴中的原液溶剂浓度低于 15% (重量) 时其凝固能过高，纤维在纺丝头处被切断，使纺丝条件变差，而且所得纤维的强度、杨氏模量等性能也降低。另一方面，固化浴中原液溶剂浓度高于 75% (重量) 时固化就不充分，其纺丝加工性能差，得不到强度等性能满意的纤维。较好的固化浴中原液溶剂浓度为 20~70% (重量)，以 25~65% (重量) 为最好。

本发明中，如上述固化浴那样，用的是固化溶剂与原液溶剂的混合液，不过少量这些溶剂以外的溶解了的液体或固体的存在也是好的。本发明中，固化溶剂和原液溶剂的最佳组合是甲醇与 DMSO 组合。

把在固化浴中所形成的丝条经湿牵伸、萃取除去原液溶剂、干燥后送去干热牵伸。本发明方法中，湿牵伸的牵伸比以 1.5~5 范围为好。把此湿牵伸的纤维浸渍于甲醇或甲酮等的浴中，把纤维中所含的原液溶剂萃取除去，然后干燥。当然干燥之前在纤维中赋予油剂等也是可以的。把纤维干热牵伸到总牵伸比 6 倍以上为必须的。干热牵伸通常是在 180~250°C 温度条件下进行。本发明的总牵伸比是以湿牵伸比与干热牵伸比的乘积来表示的，当总牵伸比不到 6 倍时就得不到强度、杨氏模量优异的纤维。当然，总牵伸比超过 30 倍这样的牵伸在工业中是困难的，通常使用的总牵伸比是 10~20 倍。

下面用实施例来说明本发明，当然，本发明并不限于这些实施例。

实施例中的纤维强度是按 JIS L-1013、阻燃指数 (LOI 值) 是按 JIS K-7201 标准测定的。

本发明中所述沸水收缩率 (以下简称 Wsr) 是如下确定的：把样品纤维用 2mg/dr 的负载吊起来，准确采取一定长度 L_0 (例如 1.00m)，在自由状态下于 100°C 煮 30min，接着风干，把风干的样品再次用 2mg/dr 的负载吊起来，准确测定丝长 L_1 ，再按下面的公式算出 Wsr。

$$WSr = [(L_0 - L_1) / L_0] \times 100 (\%)$$

实施例中，如果没有特别指出，%或比率都是以重量为基准的。

实施例 1

把聚合度 1750 皂化度 99.8% (摩尔) 的 PVA、聚合度 400 的 PVC 粉末、偏锡酸加入到 DMSO 中，在氦气氛下于 80°C 搅拌 5h 使之溶解，得到组成为 PVA/PVC=65/35、(PVA+PVC) 的聚合物浓度 18%、偏锡酸/聚合物=5% 的纺丝原液。用微分干涉显微镜观察刚溶解之后的纺丝原液，可看到 PVA 溶液中已形成由平均粒径约为 25 μ m 的 PVC 溶液岛径所构成的岛相。不过，此原液的 PVC 岛径变化速度为 2.4 μ m/h，稍大些，当在 80°C 下放置 15h 脱泡后，其拉丝性差而不能纺丝。因此，把与上面同样的溶液，从溶解开始直至纺丝结束连续搅拌使其 PVC 岛径几乎不变，这样就可以进行长期稳定纺丝。把所得纺丝原液通过孔径为 0.08mm、孔数为 2000 孔的纺丝头，在甲醇/DMSO 比为 70/30 的 5°C 固化浴中进行湿法纺丝。接着，边用甲醇把 DMSO 抽出，边湿牵伸 3.5 倍，用 100°C 的热风干燥后，在 228°C 下干热牵伸 4.0 倍，得到单丝为 1.8 旦的纤维。这种纤维的制造(纺丝)是连续 24h 进行的，可以无任意麻烦的极稳定的纺丝。

图 1 示出了所得纤维断面的 2 万倍 TEM 照片。由此照片可见，它是由约 0.9 μ m 大小的 PVC 岛构成之海岛纤维。此纤维的 LOI 值高达 39，是高阻燃纤维。此纤维的海成分 PVA 的结晶度高达 71%，因此强度高达 8.3g/d，而且 WSr 低，为 2.4%，是耐湿尺寸稳定性优异的纤维。外观颜色为略带粉黄色，要比历来的 PVA 类阻燃纤维的颜色更浅。

比较例 1

把粒径 0.06 μ m 的 PVC 乳液、聚合度 1750，皂化度 98.5% (摩尔) 的 PVA、偏锡酸和硼酸在水中 90°C 下搅拌 5h 使之溶解，得到组成为 PVA/PVC=65/35、(PVA+PVC) 的聚合物浓度 20%、偏锡酸/聚合物=5%、硼酸/PVA=2.5% 之纺丝原液。与实施例 1 同样用微分干涉显微镜观察此纺丝原液，但因 PVC 粒子太小而不能观察。把所得纺丝原液通过孔径为 0.08mm、孔数为 2000 孔的纺丝头，在含氢氧化钠 20g/l 与硫酸钠 350g/l 的 45°C 水溶液构成的固化浴中进行湿法纺丝。接着用 1.5 倍的辊筒牵伸，用硫酸与硫酸钠水溶液构成的中和浴中和，再在 95°C 的饱和硫酸钠水溶液中湿牵伸 2.3 倍，用 30°C 的水洗浴洗净硼酸，用 300g/l 的硫

酸钠水溶液进行硫酸钠置换，在 100°C 干燥，228°C 干热牵伸 4.0 倍，230°C 干热收缩 5%，就得到了由水系纺丝法生产的 PVA 类阻燃纤维。

图 2 示出了所得纤维断面的 2 万倍 TEM 照片。由此照片可见，它的 PVC 粒径为约 0.05 μm 。此纤维的 LOI 值为 39，与实施例 1 一样。另一方面，此纤维的海成分 PVA 的结晶度低，为 56%，其强度也低，为 5.9g/d，而 W_{Sr} 高达 11.5%，耐湿尺寸稳定性不充分。

本纤维在含 10% 甲醛与 10% 硫酸的溶液于 70°C 进一步进行缩醛化反应 30min，得到的纤维的 W_{Sr} 改善为 3.5%，但 LOI 值比实施例 1 低，为 36，强度是 5.9g/d。

10 实施例 2

把聚合度 1750，皂化度 99.8%（摩尔）的 PVA 和、由添加氯乙烯单体的 0.6% 的聚合度 2400，皂化度 80%（摩尔）的 PVA 构成的单体混合物聚合后得到之聚合度 400 的 PVC 与偏锡酸一起加入到 DMSO 中，在氮气氛下于 80°C 搅拌 5h 使之溶解，得到 PVA/PVC=67/33、聚合物浓度 15 18%、偏锡酸 1% 的纺丝原液。在这里，所使用的 PVC 用核磁共振 (NMR) 进行分析，表明聚合度 2400 皂化度 80%（摩尔）的 PVA 为 PVC 的 0.3%。把此原液用微分干涉显微镜观察，可见 PVA 溶液中已形成由平均粒径约为 11 μm 的 PVC 溶液岛径所构成的岛相。而且，此原液的 PVC 岛径变化速度慢，仅为 0.3 $\mu\text{m}/\text{h}$ ，在 80°C 下放置 15h 脱泡后，其拉丝性与刚溶解后没有变化，纺丝条件非常良好。把所得的 80°C 纺丝原液通过 20 孔数为 2000 孔、孔径为 0.08mm 的纺丝头，在甲醇/DMSO 比为 70/30 的 0°C 固化浴中进行湿法纺丝。接着，边用甲醇把 DMSO 抽出，边湿牵伸 3.5 倍，在 100°C 的热风下干燥后，于 228°C 热牵伸 4.0 倍。这种纤维的制造(纺丝)是 24h 连续进行的，可以极稳定的纺丝。

25 由所得纤维的断面 TEM 照片可见，它是 PVC 形成了约 0.4 μm 大小的岛之海岛纤维。此纤维的 LOI 值高达 39，海成分 PVA 的结晶度高达 70%，因此强度高达 8.6g/d，W_{Sr}2.6%，性能优异。颜色与实施例 1 同样程度。

实施例 3

30 除了用聚合度 1750 皂化度 99.8%（摩尔）的 PVA 与不加 PVA 聚合的聚合度 400 的 PVC 之用量比为 67/33 以及以 PVC 的 0.6% 的量添加聚合度 2400 皂化度 80%（摩尔）的 PVA 之外，其余与实施例 2 一样进行

原液溶解、纺丝、牵伸。用微分干涉显微镜观察纺丝原液，可见 PVA 溶液中已形成由平均粒径约为 $18\mu\text{m}$ 的 PVC 溶液岛径所构成的岛相。而且，此原液的 PVC 岛径变化速度为 $0.5\mu\text{m}/\text{h}$ ，与实施例 2 相比，尽管岛径变化速度大，在 80°C 下放置 15h 脱泡后，其拉丝性与刚溶解后几乎没有变化，与实施例 2 一样，纺丝条件极为良好。

由所得纤维的断面 TEM 照片可见，它是 PVC 形成了约 $0.5\mu\text{m}$ 大小的岛之海岛纤维。此纤维的 LOI 值为 38，海成分 PVA 的结晶度高达 71%，因此强度高达 $8.3\text{g}/\text{d}$ ，WSr2.5%，性能优异。颜色与实施例 1 同样程度。

10 实施例 4

除了用聚合度 1750 皂化度 99.8% (摩尔) 的 PVA 与不加 PVA 的与乙酸乙烯酯 5% (重量) 及丙烯酸羟丙酯 2.5% (重量) 共聚之聚合度 400 的 PVC 之用量比为 67/33 以及聚合度 2400 皂化度 80% (摩尔) 的 PVA 以 PVC 的 0.5% 的量添加之外，其余与实施例 2 一样进行原液溶解、
15 纺丝、牵伸。用微分干涉显微镜观察纺丝原液，可见 PVA 溶液中存在由平均粒径约为 $10\mu\text{m}$ 的 PVC 溶液岛径所构成的岛相。而且，此原液的 PVC 岛径变化速度很小，为 $0.3\mu\text{m}/\text{h}$ ，在 80°C 下放置 15h 脱泡后，其拉丝性与刚溶解后几乎没有变化，与实施例 2 一样，纺丝条件极为良好。

由所得纤维的断面 TEM 照片可见，它是 PVC 为约 $0.4\mu\text{m}$ 大小的岛之海岛纤维。此纤维的海成分 PVA 的结晶度高达 70%，因此强度高达 $8.4\text{g}/\text{d}$ ，WSr2.7%，性能优异，不过 LOI 值因是共聚物而稍低，为 37。另一方面，其颜色与实施例 1 相比更浅。

实施例 5

把聚合度 1750 皂化度 99.8% (摩尔) 的 PVA 加入到偏锡酸与三氧化
25 铋的 DMSO 分散液中 $80^\circ\text{C} \times 5\text{hr}$ 氮气氛下于 80°C 搅拌 5h 使之溶解，得到 PVA 20%、偏锡酸/PVA = 6%、三氧化铋/PVA = 1.5% 的溶液。在另一溶解器中，把相当于 PVC 的 0.5% (重量) 的聚合度 2400 皂化度 80% (摩尔) 的 PVA 加入到聚合度 400 的 PVC 粉末中，在氮气氛下于 70°C 的 DMSO 中搅拌 5h 使之溶解，得到 PVC 20% 溶液。把所得 PVA 溶液与 PVC 溶液用
30 齿轮泵计量混合，在由特殊机化工业株式会社制造的 T. K. 管道均混机的管道中部以每分 3000 转的速度搅拌混合。混合液的 PVA/PVC 比为 67/33、聚合物总浓度 20%、偏锡酸/聚合物 = 4%、三氧化铋/聚合物 = 1%。用

微分干涉显微镜观察纺丝原液可见，PVA 溶液中已形成由平均粒径约为 $37\mu\text{m}$ 的 PVC 溶液岛径所构成的岛相之相结构。把此混合原液进行与实施例 1 一样的纺丝、湿牵伸、抽出、干燥、热牵伸，再在 230°C 进行 5% 的干热收缩。

5 由所得纤维的断面 TEM 照片可见，它是 PVC 为约 $1.4\mu\text{m}$ 大小的岛形成之海岛纤维。本纤维与实施例 1 相比，颜色优，LOI 值为 37，海成分 PVA 的结晶度为 70%，强度为 7.6g/d ，WSr2.0%。此实施例的方法可 24 小时连续进行，因而可制造纺丝稳定性好的纤维。

比较例 2

10 除在 PVC 粉末中不加入聚合度 2400 皂化度 80% (摩尔) 的 PVA 之外，与上述实施例 5 同样进行 PVA 类阻燃纤维制造。用微分干涉显微镜观察纺丝原液，可见 PVA 溶液中已形成由平均粒径约为 $70\mu\text{m}$ 的 PVC 溶液岛径所构成的岛相。与实施例 5 一样进行连续纺丝，3 个小时是没有问题的，超过 3 个小时后纺丝性变差，过 6 小时后纺丝不得不中止。

工业利用可能性

15 本发明的纤维与阻燃性聚丙烯腈纤维、阻燃性聚酯纤维、热固化性纤维、芳香酰胺纤维、阻燃性棉花、阻燃性羊毛等 PVA 类以外的阻燃纤维材料相比，在燃烧气体的毒性、抗熔滴性、强度、成本、耐洗性、手感等方面更优，是价格性能比改善的 PVA 类阻燃纤维。历来的 PVA 类阻燃纤维中，为得到阻燃性要使用特殊的高价 PVC 乳液水溶液为 PVX，纤维是把由它与 PVA 水溶液混合得到的纺丝原液在含硫酸钠的水溶液中纺丝、牵伸、热处理、缩甲醛化而得到的。然而，本发明纤维使用的是市售的便宜的 PVX 粉末作为 PVC，用把 PVX 与 PVA 在共同溶剂中溶解使在 PVA 溶液中形成了特定大小的 PVX 溶液岛相之相结构的混合溶液来作为
20 纺丝原液，把它在由固化液与原液溶剂所构成的低温固化浴中进行冷却凝胶纺丝、牵伸、必要时再进行热处理、缩醛化而得到的。由这样得到的纤维与历来的 PVA 类阻燃纤维不同的是，历来的 PVA 类阻燃纤维结晶度低，只有 50~60%，本纤维的结晶度高达 65~85%。还有，本纤维的纺丝稳定性极优。因此，原来必须使用的百分之几十的 PVX 乳液可以改
25 用便宜好几倍的 PVX 粉末，而且由于其 PVA 相可高度取向与结晶，故是价格性能比更优的 PVA 类阻燃纤维。本发明的纤维可以有效的在战斗服或消防服等防护衣料领域、汽车座或车辆弹簧接受器或空气过滤器等生
30

产资料领域、地毯、窗帘、沾布、床单、罩布、中孔棉等生活资料领域中使用。

5

说明书附图

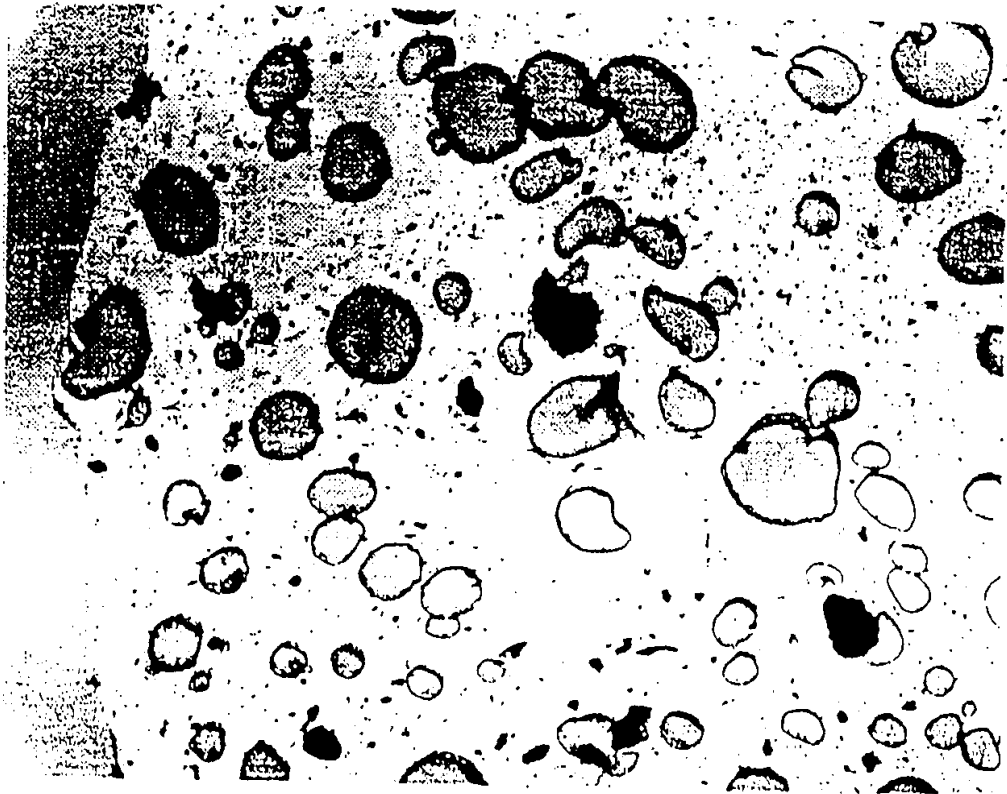


图 1

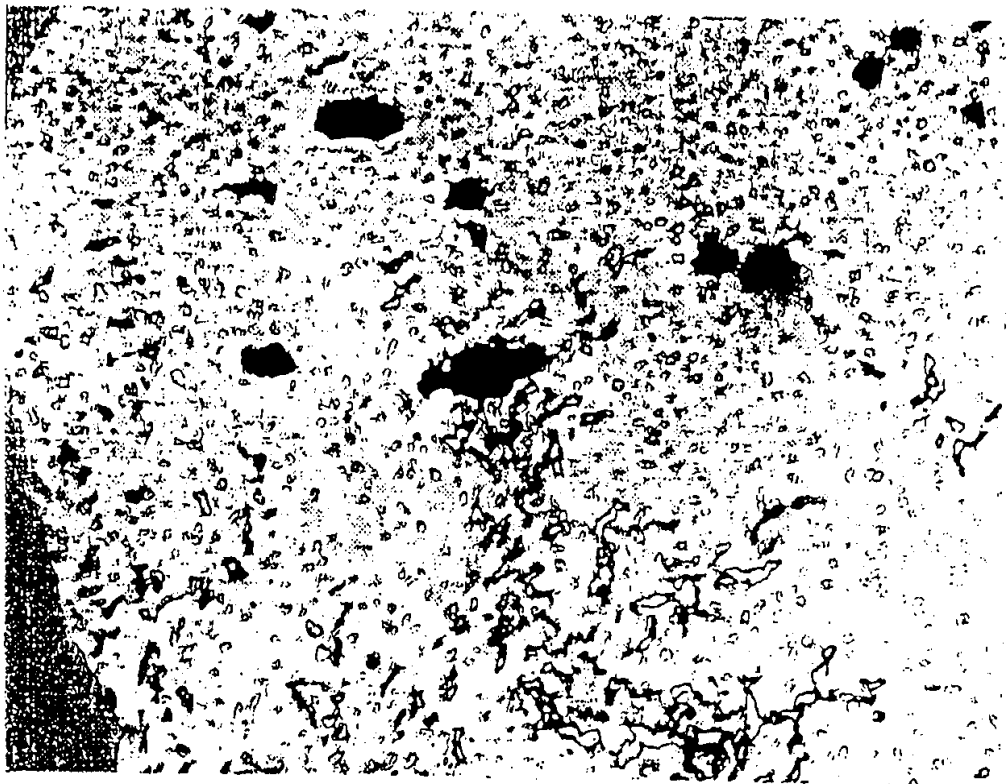


图 2
1