



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02158435.4

[43] 公开日 2003 年 6 月 4 日

[11] 公开号 CN 1421555A

[22] 申请日 2002.11.14 [21] 申请号 02158435.4

[30] 优先权

[32] 2001.11.14 [33] JP [31] 348141/2001

[71] 申请人 可乐丽股份有限公司

地址 日本冈山县

[72] 发明人 四衢晋 安藤义幸 保木本明弘

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 17 页 附图 2 页

[54] 发明名称 生物降解性纤维、布帛及其生物降解性控制方法

[57] 摘要

是由数均分子量 5 万 ~ 15 万的聚乳酸构成、纤维的内部的碱溶解速度比纤维的外周部快的纤维，而且是在该纤维表面存在 5 ~ 50 处/10cm 裂纹的生物降解性纤维。该纤维既有能够耐实用上使用的物性，而且能够任意地控制生物降解的时期。

1.生物降解性纤维，其特征在于，是由数均分子量 5 万~15 万的聚乳酸构成、纤维内部的碱溶解速度比纤维外周部快的纤维，而且在该纤维表面存在 5~50 处/10cm 的裂纹。

2.根据权利要求 1 所述的生物降解性纤维，其中，赋予 pH 不到 7.8 的纤维处理剂。

3.根据权利要求 1 所述的生物降解性纤维，其中，赋予式 (1) 表示的强度劣化促进常数 (KR 值) 不到 1.2 的纤维处理剂 (a)，

$$10 \quad \text{强度劣化促进常数 (KR 值)} = \text{TA/TB} \quad (1)$$

(TA:将权利要求 1 所述的生物降解性纤维脱脂后，在温度 50℃、湿度 65%的条件下放置 7 天后的纤维强度，TB:将权利要求 1 所述的生物降解性纤维脱脂后、以张力 0.05~0.20g/分特的条件赋予了 1~5 质量%的纤维处理剂 (a) 的纤维，在室温 50℃、湿度 65%的条件下放置 7 天后的纤维强度)。

15 4.使用权利要求 1 至 3 中的任一项所述的生物降解性纤维的布帛。

5.生物降解性控制方法，其特征在于，通过用 pH7.8 以上的碱性纤维处理剂对权利要求 1 所述的生物降解纤维的表面进行处理，来促进生物降解性。

6.生物降解性控制方法，其特征在于，给权利要求 1 所述的生物降解性纤维赋予式 (1) 表示的强度劣化促进常数 (KR 值) 1.2 以上的纤维处理剂 (b)，
20 来促进生物降解性，

$$\text{强度劣化促进常数 (KR 值)} = \text{TA/TB} \quad (1)$$

(TA:具有权利要求 1 所述结构的生物降解性纤维脱脂后，在温度 50℃、湿度 65%的条件下放置 7 天后的纤维强度，TB:具有权利要求 1 所述结构的生物降解性纤维脱脂后、以张力 0.05~0.20g/分特的条件赋予了 1~5 质量%的纤维处理剂 (b) 的纤维，在室温 50℃、湿度 65%的条件下放置 7 天后的纤维强度)。

7.生物降解性控制方法，其特征在于，给具有权利要求 1 的结构生物降解性纤维赋予含有 1 质量%以上选自有机磷酸酯盐类、不饱和脂肪酸和不饱和醇类的至少一种成分的纤维处理剂，以促进生物降解性。

生物降解性纤维、布帛及其生物降解性控制方法

5 发明领域

本发明是关于生物降解性纤维。更详细地说，是关于由作为地球环境适宜的生物降解性塑料的、人们所期望的聚乳酸构成的、根据目的能够调节生物降解速度的生物降解性纤维。

现有技术

10 近年来，作为适于地球环境的资源循环型塑料而被关注的一种有聚乳酸。以聚乳酸为原料的聚乳酸纤维也期待作为生物降解性纤维、作为对环境优良的纤维普及。

对于作为生物降解性纤维普及来说，在通常使用的状态，和聚酯纤维等一般纤维同样的强度保持性成为必要。即生物降解性纤维，在通常的使用状态，
15 如果不抑制生物降解性，就不耐实用。因此，许多关于耐实用的制造方法·物理性能的提案被提案。

例如，作为高效率生产具有稳定物理性能的聚乳酸纤维的方法，提出将聚乳酸纤维熔融纺出，对冷却固化的聚乳酸进行再加热，通过给予空气阻力后抽丝，促进取向和结晶化，制造具有以通常的高速纺丝拉伸法得不到的强度或弹性率的纤维的方法（例如，参照专利文献1）。
20

另外，在制成丝的聚乳酸纤维的自然环境下，特别考虑在水中或者湿度下的稳定性，提出了减低低分子量化合物的含量而赋予耐水解性的聚合物（例如，参照专利文献2和3）。

这些是关于在使用时抑制生物降解性的方法的建议，关于促进方法和控制降解的抑制·促进的技术思想没有作任何研究。另外，这些物理性能稳定的纤维或无纺布其降解能力为，以半年~1年的单位填埋后强度开始降低。从废弃物处理的观点考虑，以这些年单位才仅仅降解的废弃物不适合填埋处理。另外，焚烧处理从防止地球温暖化的观点考虑，也不理想。
25

这些生物降解抑制方法的比较例，也可以换句话说成是生物降解的促进方法，但这完全不合乎在使用中稳定、废弃时迅速降解的生物降解性控制的技术
30

思想。

也研究了促进·控制生物降解的方法（例如，参照专利文献4）。作为该方法，在聚合物中配合10~40质量%的干燥椰子（ヤシ）粉末，在土壤中降解阶段，干燥椰子粉末吸收水分、膨胀，破坏成形品的方法作为降解性的控制，
5 是独特的，但所配合的椰子粉末大到20~80 μm ，因此不能应用于纤维直径仅14~30 μm 的纤维用途。

另外，也提出将生物降解性不同的聚合物配置成芯鞘结构或者突起状结构的纤维（例如，参照专利文献5和专利文献6）。这些是生物降解速度慢的聚合物阻碍由生物降解速度快的聚合物降解引起的劣化的结构。但是，生物降解速
10 度快的聚合物，生物降解因环境而变动，因此不能控制生物降解性，降解程度容易受环境左右。因而使用环境不同，制品寿命发生变化，在废弃时不能促进生物降解，因此不形成生物降解性的控制。

以下提案提出和本申请发明同样地在纤维表面赋予凹凸型形状的方法。例如，有以最大拉伸倍率以上的拉伸倍率进行热拉伸，均匀地发生由拉伸而产生的纤维变形（歪み）（空隙（ポイド）），在纤维表面产生筋状的凹凸（参照专利
15 文献7）。但是，关于这种纤维，实施例的生物降解性的测定，是非常长的18个月，不能作为考虑了实际的生物降解性控制的废弃处理。

最佳的生物降解性纤维是在日常生活中的实际使用时保持强度，但在废弃阶段迅速进行降解的可控制生物降解性的纤维。而现状是，目前还没有看到关于控制像这样的生物降解性的思想和基于该思想的纤维的提案。
20

专利文献1

特开平11-131323号公报（段落号0016和图1）

专利文献2

特开平7-316272号公报（从段落号0002后第1~5行和段落号0005）

25 专利文献3

特开平9-21018号公报（段落号0006和0007）

专利文献4

特开平9-263700号公报（段落号0011）

专利文献5

30 特开平9-78427号公报（段落号0014）

专利文献6

特许第3304237号公报(段落号0006)

专利文献7

特开平11-293519号公报(段落号0013和图样代用照片)

5 发明概要

本发明的课题是解决上述的问题,提供有能够实用上耐使用的物理性能,同时能够任意控制生物降解时期的生物降解性纤维。

本发明人为了解决上述课题,进行了锐意研究,结果发现,通过形成某种特殊结构的纤维,并且通过对该纤维赋予某种纤维处理剂,来抑制生物降解性或促进生物降解性。即,在纤维表面存在特定的裂纹(クラック),在通常的使用状态具有耐实用的强度。但是,在将制品废弃、堆肥化时,如果加入某种特定的纤维处理剂,生物降解就发生活泼化,能够控制生物降解由此完成了此全新想法。

本发明是生物降解性纤维,其特征在于,是由数均分子量5万~15万的聚乳酸构成、纤维内部的碱溶解速度比外周部快的纤维,而且在该纤维表面存在5~50处/10cm的裂纹。

而且,优选是赋予了pH不到7.8的纤维处理剂的生物降解性纤维。

进一步优选在本发明的生物降解性纤维中赋予以式(1)表示的强度劣化促进常数(KR值)不到1.2的纤维处理剂(a)的生物降解性纤维,

20 强度劣化促进常数(KR值) = TA/TB (1)

(TA:是将由数均分子量5万~15万的聚乳酸构成、纤维内部的碱溶解速度比外周部快的、而且在该纤维表面存在5~50处/10cm的裂纹的纤维进行脱脂后,在温度50℃、湿度65%的条件下放置7天后的纤维的强度。

TB:是将由数均分子量5万~15万的聚乳酸构成的纤维内部的碱溶解速度比外周部快的、而且在该纤维表面存在5~50处/10cm的裂纹的纤维进行脱脂后,在张力0.05~0.20g/分特(分特)的条件下赋予1~5质量%的纤维处理剂(a)的纤维,在室温50℃、湿度65%的条件下放置7天后的纤维的强度。)

另外,是通过用pH7.8以上的碱性纤维处理剂对该生物降解性纤维的表面进行处理,促进生物降解性的生物降解性控制方法。

30 进一步优选是以通过对本发明的生物降解性控制纤维赋予式(1)表示的

强度劣化促进常数 (KR) 1.2 以上的纤维处理剂 (b) 来促进生物降解性为特征的生物降解性控制方法,

$$\text{强度劣化促进常数 (KR 值)} = \text{TA/TB} \quad (1)$$

(TA:是由数均分子量 5 万~15 万的聚乳酸构成、纤维内部的碱溶解速度比外周部快的、而且在该纤维表面存在 5~50 处/10cm 的裂纹结构的纤维脱脂后, 在温度 50°C、湿度 65%的条件下放置 7 天后的纤维的强度。

TB: 是由数均分子量 5 万~15 万的聚乳酸构成、纤维内部的碱溶解速度比外周部快的、而且在该纤维表面存在 5~50 处/cm 的裂纹结构的纤维脱脂后, 在张力 0.05~0.20g/分特条件下赋予了 1~5 质量%的纤维处理剂 (b) 的纤维, 在室温 50°C、湿度 65%的条件下放置 7 天后的纤维的强度。)

另外, 优选以对本发明的生物降解性纤维赋予选自有机磷酸酯盐类、不饱和脂肪酸和不饱和醇类的至少 1 种成分的、1 质量%以上的纤维处理剂来促进生物降解性为特征的生物降解性控制方法。

此外, 本发明还是使用上述生物降解性纤维的布帛。

15 具体实施方式

以下, 详细地说明本发明。

本发明的生物降解性纤维中使用的聚乳酸, 重要的是, 使用数均分子量 5 万~15 万的聚合物。在数均分子量不到 5 万的情况下, 作为纤维得不到足够的强度。而且, 在施加拉伸和卷曲·假捻处理等的外力时, 还存在裂纹不易产生的倾向。相反, 在超过 15 万的情况下, 聚合物的流动性恶化, 制丝变得困难。即, 数均分子量超过 15 万的聚乳酸聚合物, 熔融粘度高, 为了在纺丝配管中流动, 如果不加上熔点+80°C以上的高温, 则压力损失大, 而不发生流动。但是, 如果对聚乳酸聚合物给予这样的高温, 则聚合物的热分解激烈, 多发生由低聚物产生引起的喷嘴污染·断丝, 多发生起毛等, 纤维化变得极难, 因而不是优选的。从纤维物性和纺丝性的观点考虑, 数均分子量优选 6 万~12 万, 更优选 7 万~11 万。

本发明中使用的聚乳酸, 是以左旋乳酸和右旋乳酸的旋光异构体的共聚物为主成分的聚乳酸, 但一般使用聚左旋乳酸。

在本发明中, 在使用聚左旋乳酸的情况下, 光学纯度优选是 90.0~99.5%。如果旋光异构体右旋乳酸的含量增加, 则存在结晶性降低, 与此同时熔点下降,

耐热性劣化的情况。另外，如果右旋乳酸的比率降低，则存在生物降解变难的倾向。一般在作为实用纤维使用时，耐热性往往成为必要，从这样的观点考虑，聚左旋乳酸的光学纯度更优选是 96.0~99.5%。另外，作为粘结用纤维使用时，从低熔点成为必要考虑，光学纯度更优选是 90.0~96.0%。

5 而且，只要不损害本发明的效果，也可以添加其他的树脂或添加剂。

其次，本发明纤维必须是纤维内部的碱溶解速度比纤维外周部快的纤维结构。简单地说，本发明的纤维具有外侧（表面部分）耐水解，内侧（靠近中心部的部分）在不耐水解的纤维结构。

10 本发明的聚乳酸纤维优选，首先分子量大的聚合物通过水解分解至酶能够降解的大小后，利用酶开始生物降解。因此，在纤维全体耐水解的场合，意味着生物降解性变慢，作为生物降解性控制纤维的效果降低，因而不是优选的。另外，在此场合，不能适用以下说明的所谓从内侧水解、开始生物降解的生物降解性控制方法。再者，作为水解促进方法，可考虑为处于高温多湿环境下或者由强碱性溶液的散布而产生的分解促进方法。但是，高温多湿环境，就产生
15 与所谓的制品回收需要的工序·运送有关的环境负荷，还产生为了形成高温多湿的环境负荷，因此作为适应环境纤维，实际上是不优选的。另外，强碱散布，虽然在水解促进中有促进碱水解效果，但使用促进碱水解程度的强碱，就会越将在碱中弱的降解酶杀灭，因而生物降解性变慢，而且环境负荷增大，因此是不优选的。

20 相反，在纤维全体的生物降解性快的情况下，在使用中导致强度降低，不耐实际使用，因而不是优选的。

于是，为了既在实际使用中保持强度，又在废弃时促进生物降解，重要的是，生物降解性纤维是纤维内部的碱溶解速度比纤维的外周部快的结构。

25 其次，重要的是，本发明的生物降解性纤维在该纤维的表面存在裂纹。由于存在裂纹，既具有耐实用的纤维强度，而且生物降解性的控制即生物降解速度的调节成为可能。在本发明中所说的裂纹，存在从纤维轴方向到垂直于纤维轴方向各种方向的裂纹。特别是垂直于纤维轴方向的裂纹，优选在该断面方向以外周的 1/40 以上、2/3 以下的平均长度存在。如果裂纹以超过外周的 2/3 的平均长度存在时，则纤维强度变低，存在由于裂纹的深度而难以耐实际使用的
30 情况。另外，对于纤维轴方向的裂纹来说，可看到各种各样长度的裂纹，但从

强度保持的观点考虑，以纤维直径的 1/20 以上、3 倍以下的长度为优选。另外，向内侧方向的深度，优选直径比 10~30%。向内侧的深度是 10%以下的情况下，纤维处理剂不易向碱溶解速度快的内侧浸透，存在生物降解性的控制降低的倾向。相反，在内部深度超过 30%的情况下，纤维强度的降低大，存在由于

5 裂纹的长度而难以耐实际使用的情况。

该裂纹是起到在纤维内部导入以为了后述的降解酶繁殖的生物降解性提高为目的的纤维处理剂的、所谓导入管作用的裂纹，因为得到干接触手感，所以与在表面具有凹凸的纤维在结构、目的上基本不同。而且利用在本发明中使用的纤维处理剂，根据目的能够使生物降解加速或抑制生物降解。

10 在本发明中，在纤维表面上，纤维表面的裂纹以 5~50 处/10cm 存在是非常重要的，优选是 8~40 处/10cm，更优选是 10~30 处/10cm。如果裂纹数不到 5 处/10cm，即使使用纤维处理剂，也不能充分加速生物降解。另一方面，如果裂纹数超过 50 处/10cm，就有强度降低的倾向，并且在使用中导致强度降低而不耐实际使用。本发明中所说的裂纹数的测定，可以使用扫描电子显微镜

15 (SEM) 进行观察、计测。

在图 1、2 中表示本发明丝条的内部的碱溶解速度比外周快的纤维的断面结构照片。图 1 是碱溶解处理前的照片。图 2 是本发明丝条在 1 当量碱水溶液中于 50℃进行 15 分钟溶解·水解处理后的照片。在图 2 中，可以确认外皮（外侧）残留，内部（内侧）被侵蚀的状态。认为这是由于纤维断面的外周附近即

20 外侧的碱溶解速度慢，纤维内部即内侧的碱溶解速度快而出现的结构。本发明者们将由于上述碱溶解处理而显示如图 2 的断面结构形态的纤维结构规定为内部的碱溶解速度比外周快的纤维结构。

另外，由于碱溶解处理状况不同，也观察到外壳的一部分溶解的断面或内侧的分解·溶解进行慢而成为多孔状态的断面等。这起因于聚乳酸聚合物的碱

25 水解速度非常快而难以均匀溶解，以及由于单丝不同碱溶解速度也同等。

综上，本发明人将碱溶解某种纤维断面的情况下，内侧产生面积比 10%以上、95%以下的空洞的单丝数占全长丝（フィラメント）数的 50%以上的纤维规定为纤维内部的碱溶解速度比纤维外周部快的纤维。

纤维内部的碱溶解速度比纤维外周部快的本纤维断面的外壳（纤维横断面的

30 的外周附近即外侧的碱溶解速度慢的部分），优选具有相对于该纤维的平均直

径 5~20% 的厚度, 更优选是 10~20%。在不到 5% 时, 即使不进行生物降解促进处理, 也存在随时间经过强度降低的倾向。另外, 在超过 20% 时, 即使在存在裂纹的情况下, 纤维处理剂向内部的浸透也不充分, 存在难以引起生物降解的倾向。

- 5 再者, 在本条件以上的高浓度碱水溶液、高温及长时间处理中, 发生全体溶解, 但存在不能确认称为内部的碱溶解速度比外周部快的结构之情况, 因而需要注意。

为了出现具有内部的碱溶解速度比外周部快的结构的纤维和在表面具有裂纹的纤维结构, 需要使用聚合物的数均分子量是 5 万以上的硬聚合物。而且, 10 优选将纺丝后的拉伸倍率设定为室温 (25℃) 测定的断裂伸度的 85% 以上、120% 以下的高拉伸条件。在不到 85% 时, 难以成为内部的碱溶解速度比外周部快的结构, 还存在在纤维内部不易产生空隙的倾向, 因此伴随该倾向存在难以产生的裂纹的倾向。另外, 在超过 120% 时, 存在在纤维内部空隙变得过多的倾向, 在制丝中多发生起毛·断丝, 使工序性降低, 存在纤维强度降低的倾向。

- 15 如果是通常的聚酯纤维, 若以该纤维的断裂伸度的 85% 以上进行拉伸, 在多发生起毛的同时, 也多发生断丝, 因此工序性降低。但是, 在本发明的聚乳酸纤维的情况下, 即使以上述高拉伸条件进行拉伸, 也不易发生断丝。本发明人进行了详细的研究, 结果发现, 聚乳酸纤维的断裂拉伸倍率由于氛围温度 (指干热拉伸的场合加热辊的温度) 不同而发生大的变化。根据本发明人的实验, 20 以在氛围温度 60℃ 时的卷取速度 3000m/min 的高速纺丝未拉伸原丝 (以下, 也往往称做 POY 原丝) 的断裂拉伸倍率作为 1 时, 氛围温度 110℃ 的相同原丝的断裂拉伸倍率为 1.15。而在氛围温度 120℃ 的氛围下的该 POY 原丝的断裂拉伸倍率急剧地变大成 1.40 以上。即, 在高氛围温度条件下将数均分子量 5 万~15 万的聚乳酸聚合物拉伸至室温下的断裂伸度以上时, 纤维表面的温度高因此 25 被高拉伸, 与此相对, 纤维内部的温度比外侧低, 难以进行拉伸, 因此产生内外的拉伸差, 估计这与内部的碱溶解速度比外周部快的纤维有关。再者, 即使是相同的拉伸倍率, 将加热辊温度设定低的一方, 后述的变形大, 容易发生内部的碱溶解速度比外周部快的纤维和变形。因此, 本发明的生物降解性纤维的拉伸中的加热辊温度, 由于拉伸速度不同而发生变化, 在干热的场合优选是 50~ 30 140℃。在不到 50℃ 时, 是玻璃化温度以下, 由于是冷拉伸, 因此裂纹容易显

著地增加，同时也存在工序性降低的倾向，在超过 140℃时，存在发生由松线（糸揺れ）而产生的起毛·断丝等的工序性降低的倾向。在湿热拉伸的场合，浴温优选是 50~95℃。在浴温 50℃以下的场合，和干热相同由于在玻璃化温度以下，为冷拉伸，因此裂纹显著地增加，与此同时，存在工序性降低的倾向。

5 再者，因为使用水，所以作为大量生产条件，湿热拉伸的上限温度最大是 95℃。

下面，图 3 为表示本发明的生物降解性纤维的侧面照片，图 4 为表示以往的生物降解性纤维的侧面照片。已知，在表示本发明纤维侧面的图 3 中存在裂纹，在表示对照生物降解性纤维的图 4 中不存在裂纹。

为了产生这样的裂纹，首先需要考虑裂纹生成机理。根据本发明人的研究，

10 该裂纹的形成似乎与构成纤维的聚乳酸的数均分子量和在纤维内部产生的空隙相关。通常，热塑性纤维的比重是通过提高拉伸倍率从而提高结晶度，比重就变高。与此相反，本发明的聚乳酸纤维，通过进行高拉伸，拉伸时的变形留在纤维内部，在纤维内部容易产生称为空隙的微细空洞。根据本发明人的试验，

15 在以纺丝原丝的纤维比重作为 1 的情况下，拉伸后的纤维比重为 0.95 以下，由此也可以断定产生空隙。利用外力使该空隙开裂，而产生裂纹。再者，如果是短纤维，利用挤入卷曲加工工序和纺织工序等的特定外力，如果是长纤维，利用假捻和空气加工等加工工序的特定外力产生裂纹。因此，在力发生集中的纤维弯曲部多看到本发明纤维中存在的裂纹。

作为用于在本发明的纤维表面上产生裂纹的卷曲加工条件，优选是卷曲机

20 的入口压力是 2.0~6.0kg/cm²、出口压力是 2.0~5.5kg/cm²、卷曲处理速度是 60~150m/min。更优选入口压力是 2.5~3.5kg/cm²、出口压力是 2.0~3.5kg/cm²、卷曲处理速度是 60~100m/min。在入口压力和出口压力分别超过 6.0kg/cm²、5.5kg/cm² 时，裂纹的产生频率容易变得过剩，存在物理性能降低的倾向。而且由于这种情况有时也发生切断。另外，在入口压力和出口压力分别不到 2.0kg/cm²

25 时，裂纹的产生容易变少，存在生物降解性控制难的倾向。另外，预热温度优选是 55~75℃。在预热温度是 55℃以下时，难以附加卷曲，与此同时，裂纹产生也容易变少，不适合生物降解性的控制。在预热温度是 75℃以上时，丝开始粘着，因此不是优选的。

另外，关于假捻，摩擦型假捻机比针型假捻机优选。虽然也取决于纺丝油

30 剂种类，不过聚乳酸纤维有摩擦阻力高则退捻张力变高的倾向。在针假捻的情

况下，退捻张力/加捻张力比率是 3~5，为通常聚酯纤维的 1.5~2.5 倍。因此在多发生起毛的同时，裂纹也具有容易产生 50 处/10cm 以上的倾向。即使在摩擦型假捻机中，虽然有退捻张力变高的倾向，但通常是聚酯纤维的 1.1~1.3 倍左右，比针型假捻机能抑制发生起毛、产生裂纹，因此是优选的。对于假捻条件来说，优选加热器温度 160℃以下的温度、按假捻数 167 分特换算为 2000~2500 扭/米，更优选加热器温度 120~150℃、按假捻数 167 分特换算为 2200~2400 扭/米。在假捻加热器温度超过 160℃的情况下，在丝条发生粘着的同时，裂纹产生频率也容易过剩，而存在物理性能降低的倾向。在假捻加热器温度不到 120℃的情况下，卷曲弱，而具有加工丝品质劣化的倾向。在假捻数是 2500 扭/米以上的情况下，在多发生起毛·断丝，工序性降低的同时，裂纹的产生频率也容易过剩，而存在物理性能降低的倾向。在假捻数是 2000 扭/米以下的情况下，卷曲弱，而加工丝条品质降低，因此是不优选的。由于加热器温度不同适当倍率会发生变化，因此拉伸倍率不能一概而言，相对常温下的断裂伸度，优选 60~80%。在对断裂伸度比是 80%以上时，裂纹的产生频率也容易过剩，而存在物理性能降低的倾向。在断裂伸度的 60%以下时，假捻张力变得不足，多发生断丝，具有假捻工序通过性降低的倾向。裂纹是由于通过假捻过程时的张力、扭转力而产生的，如果规定为各条件的上限以下，就能够控制在 5~50 处/10cm，更优选设定成假捻温度 130~150℃、按假捻数 167 分特换算为 2300~2400 扭/米、拉伸倍率对断裂伸度比是 70~75%。

另外，在本发明的生物降解纤维中也可以赋予纤维处理剂。

在纤维表面赋予的纤维处理剂，在制丝、编织制造、染色加工、缝制全部的最终过程中，优选 pH 调成不到 7.8，更优选 pH 调整成 4.0 以上、不到 7.8。在赋予 pH 不到 7.8 的纤维处理剂的情况下，生物降解被抑制而保持强度。而且，成为耐实用的纤维。另一方面，因为发现 pH7.8 以上的纤维处理剂对生物降解有促进效果，所以直至废弃、堆肥化，必须排除其影响。作为该纤维处理剂，可举出在制丝过程中赋予的纺丝油剂、假捻络筒油剂。另外，作为赋予布帛的纤维处理剂，有织造过程中的上浆剂、糊剂，针织过程中的针织油。进而作为染色加工过程中的精炼剂、染色助剂、pH 调整剂、防静电剂、可缝性提高剂等也作为纤维处理剂举出。该纤维处理剂的赋予量，在纺丝油剂时优选 1.0 质量%以下，染色加工时的加工剂，根据目的、剂而不同，但优选 0.3~0.5 质

量%。

5 本发明人还发现，利用所使用的纤维处理剂或抑制、或促进本发明的生物降解纤维降解。即，通过在纤维表面存在裂纹，在通常的使用状态具有耐实用的强度，但如果加入废弃、堆肥化制品时的处理剂、例如碱性溶液，生物降解就活化，达到称为能够控制生物降解的全新思想。

即本发明的生物降解性纤维，在废弃、进行堆肥化时，用 pH7.8 以上的碱性溶液进行处理，加速生物降解。另外，利用该生物降解性纤维的裂纹数能够调节生物降解速度。

10 作为在废弃、堆肥化时开始降解、促进降解的碱性溶液，只要是 pH7.8 以上的溶液或纤维处理剂就没有特别的限制。另外，如果使用 pH8.5 以上的纤维处理剂，会激烈地促进降解，因而是更优选的。pH10 以上时，作为强碱，有对地球环境带来其他的恶劣影响的可能性，因此作为促进降解用的纤维处理剂，最优选是 pH8.5 以上、pH 不到 10 的碱性溶液。在本发明中，通过调整纤维处理剂的 pH，能够自由地控制生物降解速度也是优点之一。

15 另外，在本发明的生物降解纤维的制造过程中和使用时，优选赋予强度劣化促进常数 (KR 值) 不到 1.2 的纤维处理剂 (a)。即，为了在日常的使用期中，更好地保持纤维强度。

在此，所谓强度劣化促进常数 (KR 值)，是指下述式 (1) 的值。

$$\text{强度劣化促进常数 (KR 值)} = \text{TA/TB} \quad (1)$$

20 (TA:是将由数均分子量 5 万~15 万的聚乳酸构成、纤维内部的碱溶解速度比外周部快的纤维、而且在该纤维表面存在 5~50 处/10cm 的裂纹的纤维脱脂后，在温度 50℃、湿度 65%的条件下放置 7 天后的纤维的强度。

25 TB:是将由数均分子量 5 万~15 万的聚乳酸构成、纤维内部的碱溶解速度比外周部快的纤维、而且在该纤维表面存在 5~50 处/10cm 的裂纹的纤维进行脱脂后，在张力 0.05~0.20g/分特条件下赋予了 1~5 质量%的纤维处理剂 (a) 的纤维，在室温 50℃、湿度 65%的条件下放置 7 天后的纤维的强度。)

脱脂处理，可以用公知的方法进行，例如可以根据醇等极性溶剂、水、含卤素溶剂等处理剂的性质来使用。

30 作为纤维处理剂有，在一般制丝过程中赋予的纺丝油剂、假捻络筒油剂，作为在布帛上赋予的纤维处理剂有，织造过程中的上浆剂、糊剂、针织过程中

的针织油。进而染色加工过程中的精炼剂、染色助剂、pH 调整剂、防静电剂、可缝性提高剂等也被考虑为纤维处理剂。

但是，在这些纤维处理剂中，优选式 (1) 的强度劣化常数 (KR 值) 为 1 以上、不到 1.2 的纤维处理剂作为纤维处理剂 (a)。

- 5 作为这种最佳的纤维处理剂 (a)，可举出例如，作为强度劣化常数 (KR 值) 1.14 (pH=7.2) 纺丝油剂的竹本油脂株式会社制的“KE3400”。除此之外，也可以预先以所希望的比例进行配合，以使式 (1) 的值不到 1.2。

另外，作为控制本发明的生物降解性的方法之一，优选赋予以式 (1) 表示的强度劣化促进常数 (KR 值) 1.2 以上的纤维处理剂 (b)，来促进生物降解。

- 10 作为这种最佳的纤维处理剂，可举出以强度劣化常数 (KR 值) 1.30 (pH=9.5) 硬脂酰磷酸钾为主成分的油剂 (配合例，以 50:22:13:10:5 的比例配合硬脂酰磷酸钾:聚醚:烷基醚:月桂基胺:非离子表面活性剂的处理剂)、强度劣化常数 (KR 值) 1.25 (pH=6.5) 竹本油脂株式会社制“トリコール M75”等。除此之外，也可以预先以所希望的比例进行配合，以使式 (1) 的值达到 1.2 以上。

- 15 在纤维生产时和使用时使用的强度劣化常数不到 1.2 的纤维处理剂 (a) 的赋予量，在纺丝油剂的场合，优选 0.2 质量%以上、1.0 质量%以下，染色加工时的加工剂，根据目的、剂而不同，但优选 0.3~0.5 质量%左右。

- 另外，根据本发明人的试验结果，作为促进生物降解性的成分，优选赋予含有 1 质量%以上选自有机磷酸酯盐类、不饱和脂肪酸和不饱和醇类的至少一
20 种成分的纤维处理剂。而且其中，例如聚氧乙烯磷酸酯盐类 (尤其优选是 C8~C18 的聚氧乙烯磷酸酯盐类)、磷酸胺类特别促进强度劣化，在有机磷酸酯盐类中也是更优选的。另外，即使在 pH 不到 7.8 的情况下，也以 C8~C18 左右的不饱和脂肪酸为更优选，以油酸为特别优选，另外，C8~C18 左右的不饱和醇在促进强度劣化这点上是优选的，尤其优选使用油醇。这些纤维处理剂的赋
25 予量，根据目的、剂而不同，但优选是 0.2 质量%以上、10 质量%以下，优选是 0.3~8 质量%左右。

如上所述，pH10 以上的氢氧化钠水溶液等碱性溶液，有可能将微生物杀灭等，对地球环境带来其他的恶劣影响，因而不是优选的。另外，即使以微生物繁殖为目的，含浸砂糖水等，再埋在土中，同样也不促进生物降解性。

- 30 在图 1 和图 2 中，示出在碱性溶液处理前后的本发明生物降解纤维的纤维

形态。从中可知，在涂布促进生物降解性的纤维处理剂前，即使存在裂纹，也能保持纤维形态，但如果加入该纤维处理剂，该纤维处理剂从裂纹渗入至纤维的断面中央部，显著地促进降解。

5 本发明的生物降解性纤维中的生物降解性的促进效果，优选在地中放置 4 周后的强度保持率为 50% 以下，可以根据纤维裂纹数、促进生物降解性的纤维处理剂的种类、赋予量，适当设定。

促进生物降解的强度劣化常数 1.2 以上的纤维处理剂 (b)，尽量在高张力下、优选在 $1\text{g}/\text{cm}^2$ 以上、更优选在 $5\text{g}/\text{cm}^2$ 以上、尤其优选在 $15\text{g}/\text{cm}^2$ 以上、按相对对象物的质量优选赋予 1~20%，更优选 3~12%。在 1% 以下时，具有生物降解促进效果降低的倾向。另外在 20% 以上时，在表现由纤维处理剂产生的地球环境污染的同时，成本也变高，因而是非优选的。顺便说一下，根据本发明人的试验，在裂纹数 10 处/10cm 的本发明纤维中，在以 0.01g/分特的低张力赋予 10% 的强度劣化促进常数 1.25 的纤维处理剂 (b) 的情况下和以 0.15g/分特的张力赋予 3% 的上述纤维处理剂的情况下，高张力、低赋予量的一方，强度劣化大。认为这是由于裂纹通过赋予处理剂时的张力进行扩展，纤维处理剂 (b) 变得容易浸透到内部，认为是显示本发明的效果·系统的事例。

15 本发明的生物降解性纤维和使用该纤维的布帛，具有和通常的纤维同等强度，因此在各种用途中使用是可能的，能够用于农业用材料、土木用材料等。而且本发明的生物降解性纤维在废弃时，即使不使用纤维处理剂，也能被生物降解处理，而通过使用促进本发明的生物降解性的纤维处理剂，就飞跃地加速生物降解等，是容易控制的，作为在废弃后数月完全降解的对地球环境优良的纤维加以利用是可能的。

实施例

25 以下，根据实施例详细地说明本发明，但本发明不受这些实施例的任何限制。实施例中的各物理性能值，是按照以下的方法测定的。

1. 比重

使用柴山科学器械制作所社制密度梯度管，用正己烷/四氯化碳混合液调制密度梯度液，投入试料，24 小时后测定比重（测定温度 $25^\circ\text{C}\pm 0.1^\circ\text{C}$ ）。

2. 强度、伸度

30 按照 JIS L1013 进行测定。

3.裂纹数

使用扫描电子显微镜（SEM）拍摄纤维的放大照片，求出每单纤维的裂纹数。

如果对聚乳酸纤维照射 20 秒以上电子束，在该纤维表面就有产生裂纹的倾向，因此必须迅速地进行测定。

实施例 1

使用カーギル・ダウ公司制 6200D 等级（数均分子量 78200、光学纯度 98.7%）的聚左旋乳酸聚合物，在纺丝头温度 240℃，卷取速度 800m/min 的条件下，作为强度劣化常数（KR 值）1.14(pH=7.2)的纺丝油剂，赋予 0.2 质量%的竹本油脂株式会社制“KE3400”，得到 4500 分特/704 英尺（f）的未拉伸聚乳酸纤维。所得到的未拉伸丝的比重是 1.3105，断裂伸度是 330%。

将所得到的未拉伸丝集束，形成 51.6 万分特的未拉伸丝束后，在第 1 阶段水浴温度 70℃、第 2 阶段水浴温度 95℃、第 1 阶段拉伸倍率 3.50 倍、第 2 阶段拉伸倍率 1.23 倍、总拉伸倍率 4.30 倍（断裂伸度的 100%）的条件下进行拉伸。赋予 0.3 质量%的强度劣化常数（KR 值）1.14（pH=7.2）的油剂（竹本油脂株式会社制“KE-3400”）后，以挤入卷曲加工机入口压力 3.0kg/cm²、出口压力 2.5kg/cm²、卷曲处理速度 80m/min，赋予压曲数 14~15 个/2.5mm 的卷曲，用切断机切断成 38mm，得到单丝纤度 1.5 分特的聚乳酸短纤维。所得到的拉伸丝的裂纹数，每单纤维是 48 处/10cm，比重是 1.2323，断裂强度是 3.1 厘牛/分特，断裂伸度是 30.5%，是实用上没有问题的强伸度。

使用得到的短纤维，进行像通常那样的纺织，形成 10 支数的纺织丝。

使用该纺织丝，制成 12×12 根/25mm 的薄细布。在 75℃，对所得到的薄细布赋予 pH=6.3、浓度 10%的聚乙烯醇糊，实施填料加工后，在 155℃进行干燥。

用 1 当量碱水溶液，在 50℃、将该纺织丝进行 15 分钟溶解·水解处理的结果可以确认，发生如图 2 所示的、在内侧按面积比产生的平均 55%的空洞的单丝数占总长丝数的约 90%、外皮（外侧）残留、内部（内侧）被侵蚀的状态。

测定所得到的薄细布埋入土中前后的强度保持率。切断纬丝，仅作为经丝测定强度。

纤维处理剂未处理品，4 周后的强度保持率是 96.9%。与此相对，通过喷

雾赋予相对于坯布 5%的纤维处理剂的处理品（该纤维处理剂是以 50:22:13:10:5 的比例配合硬脂酰磷酸钾:聚醚:烷基醚:月桂基胺:非离子表面活性剂的、作为强度劣化常数 1.30(pH=9.5)的生物降解促进剂配合成的纤维处理剂), 放置 4 周后的强度保持率大幅度地降低到 42.8%。

5 实施例 2

将得到和实施例 1 相同制作得到的纺丝原丝的未拉伸丝进行集束, 形成 45.6 万分特的未拉伸丝束后, 在第 1 阶段水浴温度 65°C、第 2 阶段水浴温度 95°C、第 1 阶段拉伸倍率 3.30 倍、第 2 阶段拉伸倍率 1.15 倍、总拉伸倍率 3.80 倍(断裂伸度的 88%)的条件下进行拉伸。赋予 0.3 质量%的强度劣化常数 (KR 值) 1.14 (pH=7.2) 的纺丝油剂(竹本油脂株式会社制“KE3400”)后, 以挤入卷曲加工机入口压力 3.0kg/cm²、出口压力 2.5kg/cm²、卷曲处理速度 80m/min, 赋予压曲数 14~15 个/2.5mm 的卷曲, 用切断机切断成 38mm, 得到单丝纤度 1.7 分特的聚乳酸短纤维。所得到的拉伸丝的裂纹数每单纤维是 9 处/10cm, 比重是 1.2381, 断裂强度是 2.9 厘牛/分特, 断裂伸度是 30.3%是实用上没有问题的强伸度。

使用得到的短纤维, 进行像通常那样的纺织, 形成 10 支数的纺织丝。

使用该纺织丝, 制成 12×12 根/25mm 的薄细布。在 75°C, 对所得到的薄细布赋予 pH=6.3、浓度 10%的聚乙烯醇糊, 实施填料加工后, 在 155°C 进行干燥。

20 用 1 当量碱水溶液, 在 50°C、将该纺织丝进行 15 分钟溶解·水解处理的结果可以确认, 发生如图 2 所示的、在内侧按面积比产生平均 65%的空洞的单丝数占总长丝数的约 93%、外皮(外侧)残留、内部(内侧)被侵蚀的状态。

测定所得到的薄细布埋入土中前后的强度保持率。切断纬丝, 仅作为经丝测定强度。

25 纤维处理剂未处理品, 4 周后的强度保持率是 94.4%。与此相对, 以强度劣化常数 (KR 值) 1.25(pH=6.5)的竹本油脂株式会社制“トリコール M75”作为生物降解促进的纤维处理剂, 通过喷雾赋予相对于坯布 5%的处理品, 放置 4 周后的强度保持率大幅度地降低到 50.1%。

实施例 3

30 使用カーギル・ダウ公司制 6200D 等级(数均分子量 74000、光学纯度 98.6

%)的聚左旋乳酸聚合物,在纺丝头温度 205℃、第 1 辊温度 50℃、第 2 辊温度 90℃、第 3 辊温度 90℃、第 4 辊温度 140℃、冷却辊温度 50℃、预拉伸倍率 1.01 倍、第 1 拉伸倍率 1.73 倍、总拉伸倍率 2.32 (常温断裂伸度的 90%)、卷取速度 3565m/min 的条件下,赋予 0.8 质量%的 pH=7.2 的纺丝油剂(竹本油脂株式会社制油剂“KE3400”),得到 278 分特/48 英尺的聚乳酸拉伸丝。所得到的拉伸丝的断裂伸度是 37.5%。

接着,将得到的拉伸丝制成双丝,在拉伸倍率 1.05 倍、加热器温度 140℃、D/Y1.756、丝速度 200m/min 的条件下,进行摩擦假捻加工。所得到的加工丝的裂纹数,每单纤维是 25 处/10cm,强度是 2.1 厘牛/分特,断裂伸度是 28.7%。

10 对该加工丝实施 Z300 扭/米的捻丝,使用剑杆织机(津田驹株式会社制),以坯布密度 63×45 根/25mm 的平组织进行织造。

染色加工,使用不用碱的 80℃温水,顺序进行精炼、干燥、中间固定、染色(白色)、干燥、成品固定,成品密度是 73×50 根/25mm。

15 用 1 当量碱水溶液,在 50℃、将该加工丝进行 15 分钟溶解·水解处理的结果可以确认,发生如图 2 所示的、在内侧产生按面积比平均 55%的空洞的单丝占总长丝数的约 90%、外皮(外侧)残留、内部(内侧)被侵蚀的状态。

测定所得到的织物埋入土中前后的强度保持率。从织物中谨慎地拔出纤维测定强度。

20 碱性纤维处理剂未处理品,4 周后的强度保持率是 89.2%。与此相对,通过喷雾赋予相对于坯布 5 质量%的、强度劣化常数(KR 值)1.30(pH=9.5)、以硬脂酰磷酸钾为主成分的油剂(配合例,以 50:22:13:10:5 的比例配合硬脂酰磷酸钾:聚醚:烷基醚:月桂基胺:非离子系表面活性剂的处理剂)的处理品,放置 4 周后的强度保持率是 47.6%。

比较例 1

25 将实施例 1 得到的聚乳酸未拉伸纤维集束,形成 37.2 万分特的未拉伸丝束后,在第 1 阶段水浴温度 65℃、第 2 阶段水浴温度 95℃、第 1 阶段拉伸倍率 2.50 倍、第 2 阶段拉伸倍率 1.24 倍、总拉伸倍率 3.10 倍(断裂伸度的 72%)的条件下进行拉伸。接着赋予 0.3 质量%的强度劣化常数(KR 值)1.14 (pH=7.2)的纺丝油剂(竹本油脂株式会社制“KE3400”)后,以挤入卷曲加工机入口压力 1.9kg/cm²、出口压力 1.9kg/cm²赋予卷曲后,用切断机切断成 38mm,

得到单丝纤度 2.0 分特的聚乳酸短纤维。所得到的拉伸丝的裂纹数，每单纤维是 2 处/10cm，比重是 1.2460，断裂强度是 2.3 厘牛/分特，断裂伸度是 52.3%。

使用得到的短纤维，进行像通常那样的纺织，形成 10 支数的纺织丝。

使用该纺织丝，制成和实施例 1 相同的 12×12 根/25mm 的薄细布，和实施例 1 相同地在 75℃、赋予 pH=6.3、浓度 10%的聚乙烯醇糊，实施填料加工后，在 155℃进行干燥。

用 1 当量碱水溶液，在 50℃、将该纺织丝进行 15 分钟溶解·水解处理的结果可以确认，在内侧按面积比发生平均 3%左右的空洞的单丝占总长丝数的约 50%、内部（内侧）未被侵蚀的状态。

10 测定所得到的薄细布埋入土中前后的强度保持率。切断纬丝，仅作为经丝测定强度。

纤维处理剂未处理品，4 周后的强度保持率是 105.8%。与此相对，通过喷雾赋予相对于坯布 5%的、强度劣化常数 1.30(pH=9.5)的纤维处理剂（该纤维处理剂是以 50:22:13:10:5 的比例配合硬脂酰磷酸钾:聚醚:烷基醚:月桂基胺:非离子系表面活性剂的生物降解促进的纤维处理剂），制作碱性处理品。放置 4 周后的强度保持率是 80.2%。

比较例 2

将和实施例 1 同样制作得到的纺丝原丝集束，形成 12 万分特的未拉伸丝束后，在第 1 阶段水浴温度 60℃、第 2 阶段水浴温度 95℃、第 1 阶段拉伸倍率 3.60 倍、第 2 阶段拉伸倍率 1.23 倍、总拉伸倍率 4.43 倍（断裂伸度的 103%）的条件下进行拉伸。赋予 0.3 质量%的强度劣化常数（KR 值）1.14（pH=7.2）的纺丝油剂（竹本油脂株式会社制“KE3400”）后，以挤入卷曲加工机入口压力 5.6kg/cm²、出口压力 6.5kg/cm² 赋予卷曲，用切断机切断成 38mm，得到单丝纤度 1.5 分特的聚乳酸短纤维。所得到的拉伸丝的裂纹数，每单纤维是 64 处/10cm，比重是 1.2109，断裂强度是 1.3 厘牛/分特，是不耐实用的强度。

比较例 3

使用数均分子量 47200、光学纯度 98.7%的聚左旋乳酸聚合物，在纺丝头温度 200℃、卷取速度 800m/min 的条件下，尝试纺丝。有纺丝性，但强度非常弱，不能卷曲。

30 发明的效果

按照本发明能够得到，既有能耐日常的实用上使用的物性，且能够任意地控制生物降解时期的生物降解性纤维。

附图的简要说明

5 图 1 是表示碱性溶液处理前的本发明生物降解纤维的纤维形态的断面照片（图样代用照片）。

图 2 是表示碱性溶液处理后的本发明生物降解纤维的纤维形态的断面照片（图样代用照片）。

图 3 是本发明的生物降解纤维的侧面照片（图样代用照片）。

图 4 是以往的生物降解纤维的侧面照片（图样代用照片）。

10



图样代用照片

图 1



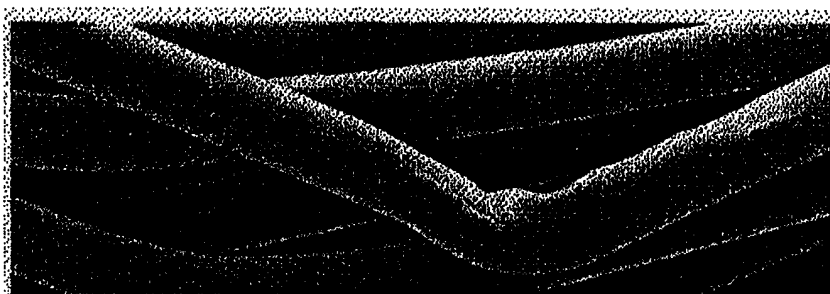
图样代用照片

图 2



图样代用照片

图 3



图样代用照片

图 4