

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D01F 2/00

D01F 13/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 99810923.1

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1136341C

[22] 申请日 1999.9.14 [21] 申请号 99810923.1

[30] 优先权

[32] 1998.9.17 [33] DE [31] 19842557.0

[86] 国际申请 PCT/DE99/02977 1999.9.14

[87] 国际公布 WO00/17425 德 2000.3.30

[85] 进入国家阶段日期 2001.3.15

[71] 专利权人 阿塞如施瓦慈有限公司

地址 德国鲁多尔施培特

[72] 发明人 R·U·鲍尔 F·G·尼姆茨

审查员 姚 文

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 沙永生

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 制备纤维素成形制品的方法

[57] 摘要

公开了一种制备纤维素成形制品，尤其是纤维和长丝的方法，该方法包括 a) 将纤维素溶解在氧化叔胺，特别是 N - 氧化 - N - 甲基吗啉的水溶液中，b) 通过挤出模头挤出纤维素溶液，经过一段空隙进入凝固浴中，凝固成形制品，所述纤维素溶液和/或所述凝固浴含表面活性剂，其特征在于在步骤 b) 中，纤维素溶液和/或凝固浴中表面活性剂的含量 c 在 $100\text{ppm} > c \geq 5\text{ppm}$ 的范围内，空隙宽度在 2 - 20 毫米的范围内。本发明方法虽然缩小了空隙宽度，但并没有使纺成的纤维或长丝的纺织物理性能变差或发生很大变化。

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

1. 一种制备纤维素成形制品，尤其是纤维和长丝的方法，该方法包括：
 - a) 将纤维素溶解在氧化叔胺，特别是 N-氧化-N-甲基吗啉的水溶液中，
 - 5 b) 通过挤出模头挤出纤维素溶液，经过空隙进入凝固浴中，凝固成形制品，所述纤维素溶液和/或所述凝固浴含有表面活性剂，其特征在在于在步骤 b)中，纤维素溶液和/或凝固浴中表面活性剂的含量 c 在 $100 \text{ ppm} > c \geq 5 \text{ ppm}$ 的范围内，所述表面活性剂是在步骤 a)之前、或者步骤 a)中，或者步骤 a)和步骤 b)之间加入纤维素的，空隙宽度在 2-20 毫米的
- 10 范围内。
2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述表面活性剂含量 c 在 8 至 70 ppm 的范围内。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于在所述纤维素溶液中所述表面活性剂的含量 c 在 $70 \text{ ppm} > c \geq 30 \text{ ppm}$ 的范围内。
- 15 4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述空隙宽度在 2 至 8 毫米的范围内。
5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于挤出模头出口处喷射液束互相之间的距离在 0.22 至 0.7 毫米的范围内。
6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所述表面活性剂是在步骤 b)中
- 20 或步骤 b)后加入的。
7. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于使用非离子表面活性剂。
8. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于将得自步骤 b)的凝固浴再生形成纯化的氧化胺水溶液，它被再次用于步骤 a)。
9. 如权利要求 8 所述的方法，其特征在于在凝固浴再生的过程中从氧化
- 25 胺溶液中分离出表面活性剂，将其再次用于步骤 b)。
10. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于通过孔密度在 $1.8 \text{ 至 } 20 \text{ 毫米}^{-2}$ 范围内的模头挤出所述纤维素溶液。

制备纤维素成形制品的方法

5 本发明涉及制备纤维素成形制品，尤其是纤维和长丝的方法。该方法包括：a) 将纤维素溶解在氧化叔胺(特别是N-氧化-N-甲基吗啉)的水溶液中，b) 通过挤出模头挤出纤维素溶液，经过一段空隙进入凝固浴中，凝固成形制品，所述纤维素溶液和/或所述凝固浴含有表面活性剂。

众所周知，纤维纺丝时喷丝头离凝固浴表面的距离越远，空隙中喷射液束互相接触和各纤维互相粘结的危险就越大。这一趋势可以通过减小喷丝头的孔密度来抵消，但是这不利于经济效益。对于大空隙宽度条件下的纤维纺丝，已知可通过向纺丝溶液中加入添加剂来消除这种粘结的危险，从而提高纺丝能力。由 DD 218 121 可知，对于空隙宽度为 150 毫米，向纤维素溶液中加入聚亚烷基醚。根据 DD 286 001，为了提高纺丝的均匀性和细度，在制备
10 纺丝溶液时加入表面活性剂。由 WO 95/16063 可知这样一种纺丝方法，该方法中将表面活性剂加入凝固浴和/或纺丝溶液中以降低纺出纤维的原纤化趋势。该方法中所述表面活性剂在凝固浴中的浓度至少为 100 ppm(质量)，在纺丝溶液中的质量浓度至少为 250 ppm。空隙宽度为 40 毫米。

已知采用空隙宽度较小的纺丝方法可以避免空隙宽度较宽带来的缺点，
20 并提高喷丝头的孔密度。因而 EP 0 574 870 提出了按照氧化胺方法进行纤维素纤维纺丝，在宽度为 2 至 20 毫米的空隙中对喷射液束进行拉伸，纤维通过纺丝漏斗引出。据发现，在使用这些小空隙宽度的情况下，随着空隙宽度的减小，纺出纤维特定的纺织物理性能会受到损害，且梳理得到的产品不尽如人意。结果是所需要的空隙宽度的减小会受到会损害产品性能的制约。

25 本发明的目的是提供一种按氧化胺法制备纤维素成形制品(formed article)的方法，该方法可避免上述由空隙变窄造成的对产品质量的损害。尤其是与已知工艺相比减小空隙宽度不会引起纺出的纤维或长丝特定的纺织物理性能发生劣化或较大波动。本方法的目的还在于提高孔密度，而不会导致经过空隙时发生毛细粘合现象。最后，纺出纤维应显示良好的适于梳理的性能。

30 按照本发明，使用开头提到的方法可实现这些目的。在步骤 b)中，纤维

素溶液和/或凝固浴中表面活性剂的含量 c 为 $100 \text{ ppm} > c \geq 5 \text{ ppm}$ (以质量计), 空隙宽度为 2-20 毫米。令人惊奇地发现, 采用本发明加入量的表面活性剂, 空隙宽度可明显减小, 而不会使纤维/长丝或其它成形制品的质量变差。未观察到纺织物理性能变差的最小空隙宽度可减小约 33-50%, 例如由 6 毫米减少至 3 毫米。

较好的是, 通过孔密度在 1.8 至 20 毫米^{-2} 范围内的模头挤出纤维素溶液。尤其是喷丝头的孔密度在 2.0 至 15 毫米^{-2} 的范围内。与 EP 0 574 870 所述的方法相比, 在相同的空隙宽度下孔密度明显增加, 而没有损害纤维性能。

按照本发明方法的一个较佳实施方案, 表面活性剂含量 c 在 8 至 70 ppm 的范围内。尤其是纤维素溶液的表面活性剂含量 c 在 $70 > c \geq 30 \text{ ppm}$ 的范围内。空隙的宽度较好是在 2 至 8 毫米的范围内。成形模头或喷丝头出口处喷射液束互相之间的距离同样可减小。较好是在 0.22 至 0.70 毫米的范围内, 特别好是 0.5 - 0.6 毫米。因此, 本发明的方法可以提高生产效率。

根据本发明方法的一个较佳实施方案, 表面活性剂可以在步骤 a) 之前、在步骤 a) 中或者在步骤 a) 和 b) 之间加入纤维素中。因此, 可以在纤维素预处理或制备纺丝溶液的步骤中就已经加入表面活性剂。表面活性剂可以与其它一些在生产过程中终归要引入的辅助试剂(如稳定剂)同时加入。

在本发明方法的另一个实施方案中, 表面活性剂可以在步骤 b) 中或之后加入。例如, 表面活性剂可以气溶胶的形式喷入成形模头和凝固浴之间的空隙中。表面活性剂可以加入凝固浴本身或者在再生凝固浴时加入。

优选使用非离子表面活性剂。合适的非离子表面活性剂例如是脂肪酸聚醚氧化物或脂肪醇聚醚氧化物和脂肪酸蔗糖酯。合适的阴离子表面活性剂例如是脂肪酸胺化合物或脂肪酸烷基胺化合物、甘油脂肪酸酯硫酸盐(fatty acid glyceride sulfate)、N-(C_{10-20} 酰基)肌氨酸盐、脂肪酸磺基丁二酸酯(盐)和脂肪酸酰胺磺基丁二酸盐、脂肪族醇的硫酸酯, 以及这些化合物的乙氧基化衍生物。合适的阳离子表面活性剂例如是 C_{10-20} 烷基季铵化合物。合适的两性表面活性剂例如是 N-(C_{10-20} 烷基)- β -氨基丙酸盐和脂肪酸咪唑啉衍生物。

较好是将得自步骤 b) 的凝固浴再生形成纯化的氧化胺水溶液, 它可再次用于步骤 a)。用该方法同样可回收凝固浴中的表面活性剂, 如果表面活性剂在再生和步骤 a) 的化学条件和加热条件下是稳定的话。如果表面活性剂在上述条件下不稳定, 则可以在凝固浴再生的过程中从氧化胺溶液中分离出加入

- 的表面活性剂, 将其再次用于步骤 b)。此外, 用于分离的方法取决于与表面活性剂的类型。例如, 可以借助于离子交换膜、反渗透膜或通过水蒸气蒸馏来进行分离。若表面活性剂与氧化胺一起回收的话, 它应不会促使氧化胺发生分解和纤维素发生降解, 并且必须不会降低出现这些现象的温度。此外,
- 5 氧化胺或其水合物对纤维素的溶解能力不应降低。

现在通过实施例和对照例说明本发明的方法。

对照例 1

- 在 85℃ 的温度下, 将溶于 N-氧化-N-甲基吗啉一水合物(NMMO-MH)的
- 10 12%的纤维素溶液, 用含有 20%(质量) NMMO 的含水凝固浴以 30 米/分钟的纺丝速度进行纺丝。所用喷丝头的孔间距为 0.6 毫米, 孔密度为 2.77 毫米⁻²。将空隙变窄, 直至观察到明显的负面影响。当空隙宽度达到 6 毫米时观察到负面影响并由于对纺丝过程造成干扰而变得明显, 这是因为开始出现湍流, 最终造成了个别细丝(capillary)的断裂。将该空隙宽度下获得的纤维经充分洗
- 15 涤, 前处理(prepare)并于 100℃干燥后, 进行纺织物理试验。此外进行梳理, 对出现的纤维粘结点进行计数。结果示于表中。

实施例 1

- 向对照例 1 的纺丝浴(spining bath)中加入质量浓度为 10 ppm 的 1 摩尔异
- 20 十三烷醇(ITDA)和 10 摩尔环氧乙烷(EO)的缩合物(作为非离子表面活性剂)。在与对照例 1 相同的条件下进行纺丝。该实施例表明, 空隙宽度可进一步缩小。观察到的最小可调节空隙宽度为 3 毫米, 该宽度不会影响纺丝过程。

实施例 2

- 25 实施例 2 按实施例 1 相同的方式进行, 所不同的是制备溶液时 ITDA/EO 缩合物的加入量为以溶液计的 30 ppm(质量)。与不含表面活性剂的操作相比, 喷丝头和纺丝浴表面之间的临界最小距离同样也由 6 毫米降低至 3 毫米。

实施例 3

- 30 实施例 3 按实施例 1 相同的方式进行, 所不同的是将喷丝头与凝固浴表面的距离象对照例 1 那样保持在 6 毫米。所得纤维经过充分洗涤、前处理并

于 100℃干燥后, 进行与对照例 1 纤维相同的试验。试验的数据结果示于表中。

与对照例 1 中得到的数据值相比较可见, 由各个变化系数反映的纺织物理性能的均匀性随表面活性剂的加入而增加。由回线强度(loop tenacity)的增加可以最好地认识到本发明方法的优点。在对照例 1 的纤维样品中发现了回线强度值为 0 的纤维, 而本实施例的纤维中未发现这种纤维。这会影响回线强度的平均值, 还会影响变化系数。从被梳理材料的粘结点数目也可以看出本发明方法所获得的对产品性能的改进。

对照例 2

10 将溶于 N-氧化-N-甲基吗啉一水合物的 13%纤维素溶液, 从含有 25%(质量) NMMO 的含水凝固浴中以 36 米/分钟的纺丝速度进行纺丝。所用喷丝头的孔间距为 0.3 毫米, 孔密度为 11.1 毫米⁻²。尽可能将空隙缩小, 直至出现明显的负面影响。当空隙宽度达到 6 毫米时发现了负面影响, 表现为数根细丝会临时互相粘结和纺丝过程出现问题, 这是因为开始出现湍流, 最终造成了个别细丝的断裂。对纺出纤维进行与对照例 1 相同的试验。结果示于表中。

实施例 4

实施例 4 按对照例 2 相同的方式进行, 所不同的是加入 50 ppm (以质量计) 的氯化二甲基二(十八烷基)铵(DMDDAC)(作为阳离子表面活性剂)。在对照例 20 2 所述的条件下进行纺丝, 并减小空隙宽度。未观察到损害纺丝的可调最小空隙宽度为 4 毫米。对纺出纤维进行与对照例 2 相同的试验, 结果示于表中。

对照例 3

25 将溶于 NMMO-MH 的 11%纤维素溶液, 从含有 30%(质量) NMMO 的含水凝固浴中以 30 米/分钟的纺丝速度进行纺丝。所用喷丝头的孔间距为 0.6 毫米, 孔密度为 2.77 毫米⁻²。尽可能将空隙缩小, 直至出现明显的负面影响。当空隙宽度达到 8 毫米时发现了负面影响, 表现为纺丝过程出现问题, 这是由于出现湍流, 最终造成了个别细丝断裂而造成的。对未受不利影响的纤维进行与对照例 1 相同的试验。结果示于表中。

30

实施例 5

实施例 5 按对照例 3 相同的方式进行, 所不同的是向纺丝浴中加入 50 ppm (以质量计)的十二烷基苯磺酸的钠盐(DDBS)(作为阴离子表面活性剂)。在纺丝过程中连续减小空隙宽度。纺丝过程未受影响的最小可调空隙宽度为 4 毫米。进行与对照例 3 相同的纤维试验, 结果示于表中。

5

表

参数, 单位	对照例 1	实施例 3	对照例 2	实施例 4	对照例 3	实施例 5
干强度 cN/tex	41,2	43,8	41,2	42,9	43,6	45,3
变化系数 %	20,4	13,6	18,3	11,5	20,3	10,5
湿强度 cN/tex	34,2	35,3	33,2	34,8	36,2	37,4
变化系数 %	22,8	14,8	20,8	12,3	16,5	16,0
干伸长率 %	14,3	14,2	13,7	14,0	14,0	14,6
湿伸长率 %	15,8	15,3	14,8	15,2	14,9	15,2
回线强度, cN/tex	12,7	14,6	13,5	15,6	12,5	14,2
变化系数 %	26,6	14,8	21,0	13,5	19,6	11,5
每 500 克梳理材料的粘结点数目	13	4	14	6	12	7