(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103703176 B
(45)授权公告日 2017.07.11

(21)申请号 201280030577.6
(22)申请日 2012.06.18
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 103703176 A
(43)申请公布日 2014.04.02
(30)优先权数据
A905/2011 2011.06.21 AT
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2013.12.20
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/AT2012/000170 2012.06.18
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2012/174578 DE 2012.12.27
(73)专利权人 格兰茨斯托夫波希米亚有限公司
地址 捷克洛沃西采
(72)发明人 R.马里诺维斯基 M.纽特尤费
F.古格雷里
(74)专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002
代理人 王朋飞 刘成春
(51)Int.Cl.
D01F 1/04(2006.01)
D01F 2/00(2006.01)
D01F 2/06(2006.01)
D01F 2/14(2006.01)
(56)对比文件
WO 2011/026159 A1,2011.03.10,
TW 201120260 A1,2011.06.16,
WO 2011/026159 A1,2011.03.10,
EP 1882760 A2,2008.01.30,
US 5609950 A,1997.03.11,
CN 1193987 A,1998.09.23,
CN 1590605 A,2005.03.09,
审查员 籍海燕

权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54)发明名称

高强度纤维素长丝、其用途及其制造方法

(57)摘要

本发明涉及特别在强度和均匀性方面具有改进的纺织品性质的高强度、尤其含颜料的一例如阻燃的一再生纤维素长丝，它们用于制造平面成型物品的用途和这些长丝的制造方法。

CN 103703176 B

1.再生纤维素长丝，其通过连续方法制造并用在适合于消防和救援服务的耐晒、警示色和阻燃服装的纺织品领域，所述再生纤维素长丝包含：

-具有0.4-4.0dtex的单纤维纤度的30至200根单长丝；

-大于20重量％的颜料含量，所述颜料为用于在相同长丝中获得多种性质组合的有色颜料、高-可见有色颜料和阻燃颜料的组合；

-在经调整状态下大于22cN/tex的强度，

其中在所述连续方法中，在相同加工步骤中连续进行粘胶纺丝到沉淀浴中、拉伸、洗涤、干燥和卷绕，其中长丝在第二浴中拉伸70％至105％。

2.根据权利要求1所述的再生纤维素长丝，其特征在于，所述颜料具有平均粒度x_{50}小于1.0微米且最大粒度x_{99}小于5.0微米的粒度分布。

3.根据权利要求1或2所述的再生纤维素长丝，其中所述再生纤维素长丝含有基于纤维素计至少2.8％的磷。

4.根据权利要求3所述的再生纤维素长丝，其中所述再生纤维素长丝含有基于纤维素计3.2％-6.0％的磷。

5.根据权利要求4所述的再生纤维素长丝，其中所述再生纤维素长丝含有基于纤维素计3.5％-6.0％的磷。

6.根据权利要求3或4所述的再生纤维素长丝，其中磷化合物是2,2'-氧双[5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷]-2,2'二硫化物(I)。

7.根据权利要求1或2所述的再生纤维素长丝，其特征在于，除阻燃剂外，所述再生纤维素长丝还含有选自改性聚羧酸酯、水溶性聚酯、烷基醚磷酸酯、端基封端的壬基酚乙氧基化物、蓖麻油烷氧基 酯和羧甲基化醇聚二醇醚的分散剂。

8.根据权利要求1或2所述的再生纤维素长丝，其中在连续制造方法中，所述沉淀浴具有以下浓度：

- H_2SO_4 68-95g/l
- Na_2SO_4 90-160g/l
- $ZnSO_4$ 30-65g/l 。

9.根据权利要求1或2所述的再生纤维素长丝，其中在制造方法中，在80-98℃温度下所述第二浴含有3-7重量％的硫酸水溶液。

10.根据权利要求1或2所述的再生纤维素长丝，其中使用α-含量为93-99％的浆液作为纤维素原材料。

11.根据权利要求1或2所述的再生纤维素长丝，其中在制造方法中将颜料以颜料分散体的形式纺入所述长丝中。

12.根据权利要求1或2所述的再生纤维素长丝，其中在制造方法中所述粘胶的纺丝以管纺丝法的形式在沉淀浴中进行。

高强度纤维素长丝、其用途及其制造方法

[0001] 本发明的主题是特别在强度和均匀性方面具有改进的织物性质的高强度纤维素再生长丝、它们用于制造平面构型物品的用途以及这些长丝的制造方法。这些高强度长丝还可含有颜料，例如阻燃颜料。

[0002] 发明背景

[0003] 纤维素再生长丝已久为人知。它们特别用于织物，但在高强度形式中，也用于技术用途，如轮胎帘子布。对本发明的目的而言，术语“纤维素再生纤维”应理解为是指由含纤维素的纺丝液通过纺丝到纺丝浴(通常也被称作沉淀浴)中制成的此类纤维，其中纺丝液中的纤维素作为纤维素衍生物，特别是作为黄原酸纤维素存在，而在沉淀浴中再生返回成纯纤维素。经由黄原酸盐制成的再生纤维和-长丝通常被称作“粘胶”(英语 ″viscose″ 或 ″rayon″)。含纤维素的纺丝液也被称作“粘胶”或“粘胶纺丝液”。因此，该制造方法本身被称作粘胶法。

[0004] 原则上，用于短纤维和连续长丝的粘胶法多年前已为人所知并例如详细描述在K. Götze, Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, 1967中。但是，该纤维和由其获得的长丝的织物性质受许多参数的显著影响。此外，对于许多影响变量而言，现有生产设施的设计给定了限制，出于技术或经济原因，它们不能被超出，因此参数的任意变化通常是不可行的并因此完全不会促成本领域技术人员对此进行改变。

[0005] 随时间推移，已经开发出粘胶法的不同方案，并且迄今已部分用于工业用途。不同方案的区别主要在于纺丝液和沉淀浴的组成，由此可极大影响产品的机械性质。对此的实例是Modal-和Polynosic-纤维，但是它们在商业规模下仅以短纤维形式制造。在AT 287905中描述了用于制造短纤维的Modal法的基础。在长丝领域，通过机械技术的改进，借助所谓的“连续”法代替从前的非连续离心法，现也可以连续纺丝。

[0006] 如今，标准粘胶长丝广泛用于纺织-和服装工业，特别用于衬里材料领域。但是，粘胶长丝在纺织领域的使用受它们的低强度(尤其是在湿状态中)、它们的高伸长和它们的高织物平面收缩限制。更具体地，用它们不能制造轻的，即薄的，但强韧、也可以毫无问题地洗涤的纺织品。它们也不适用于受到较强负荷的纺织品，例如工作服或制服。尽管这里通过合成长丝，例如由聚酯或聚酰胺制成的合成长丝存在着可能性，但这些尤其在穿着舒适度方面明显不如纤维素材料。因此，仍然存在着对使用已知方法无法经济地制造的用于纺织用途的高强度纤维素长丝的需求。

[0007] 已知的市售高强度再生长丝是例如根据改性粘胶法制成的CORDENKA ® 。将其制成具有大约1.8 dtex的单纤维纤度和大约45至大约52 cN/tex的强度(调整过的)。其在技术领域中用于增强橡胶制品，特别是高价值的汽车轮胎。对纺织用途而言，这种长丝太粗糙，并且其制造也太昂贵。这里，相对于标准粘胶，尤其要改变纺丝液和沉淀浴的组成。

[0008] 长期以来原则上同样已知，将各种颜料纺到纤维素再生纤维中，尤其是纺到根据粘胶法获得的纤维中。在这种情况中，该颜料可以是阻燃颜料，尤其是磷基颜料，或着色剂和消光剂。在全世界以0.8至16 dtex的单纤维纤度制造此类含颜料的粘胶纤维，用于在纺织-和无纺织物-领域中的标准用途。在此，用合适的计量加入装置将颜料添加到含纤维素

的纺丝液中。然后，将这种含颜料的纺丝液通过喷丝头挤出并根据已知方法沉淀和施以进一步处理。以此方式引入纤维中的颜料嵌入非常牢固并且例如不能通过常规洗涤法洗出。

[0009] 在文献中描述了用于为粘胶纤维提供阻燃整理的各种化学品。在此方面主要使用基于卤素、硅和磷的阻燃剂。

[0010] 专利DE4128638A1或DE102004059221A1描述了使用各种分散剂体系的基于2,2'-氧双[5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷]-2,2'二硫化物的阻燃剂分散体，并且还提到了这些分散体用于为粘胶纤维提供阻燃整理的用途。

[0011] EP1882760也描述了使用基于2,2'-氧双[5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷]-2,2'二硫化物的阻燃剂分散体制造阻燃粘胶纤维。那里描述了该发明的重要特征在于粒度允许最大为10微米，因此在纺丝之前，必须通过具有10微米的最大筛网孔径的过滤器清洁纺丝原液。但是，已经证实，这一标准不足以制造满足这里所述的要求的纤维。EP1882760中描述的10微米的最大粒度也许对具有大纤度的连续粘胶长丝或单丝是足够的，但其远不能满足具有大约1至4 dtex的纤维细度的现代短纤维生产的要求；1.3 dtex纤维具有大约10微米的直径。

[0012] 现有技术文献中描述的或商购可得的纤维都通过标准粘胶法制造。而且它们显示出对于阻燃粘胶纤维而言比较好的机械纤维数据，因为磷含量极低。但是，对各种磷基阻燃剂的研究已表明，只有自大于2.8%的磷含量开始才能获得足够的阻燃效果。在这种情况中，阻燃能力与换算成纯磷的阻燃剂含量非常好地相互关联。

[0013] 但是可以确定，例如大量(15-25%)阻燃颜料的掺入造成粘胶纤维的纺织参数的进一步变差。因此，已经提到的关于标准粘胶纤维的可用性限制更适用于阻燃粘胶纤维。

[0014] 这更加令人遗憾，因为阻燃纤维可特别有利地用在甚至暴露在高机械负荷的产品中，例如用于特别危险活动(如消防队、铸造厂、军队、石油-和化学工业中)的工作服中。对于此类产品，通常已经使用合成的高性能纤维，如(芳族)聚酰胺、芳纶、聚酰亚胺等。但这些纤维具有低的穿着舒适性，因为它们不能充分吸湿。因此希望提供这些纤维与纤维素纤维的混合物，其性质范围内加入提高的穿着舒适性但不使其余性质显著变差。

[0015] 也已知将有色颜料或消光剂，特别是二氧化钛纺入纤维素再生纤维中。在这种情况中，由于固含量，基本上出现相同问题。此处所述的由于较大量固体的纺入而带来的问题适用于粘胶-短纤维，但更适用于粘胶-长丝。

[0016] WO 2011/026159 A1中公开了意在解决这些问题的阻燃纤维素短纤维制造方法。在那里描述的纤维含有作为阻燃物质的纺入的颗粒状磷化合物，优选有机磷化合物，并具有6至35，优选8至35，更优选10至35的所谓的使用值。借助改性粘胶法可首次制成这种纤维。

[0017] 已证实，为了制造WO 2011/026159 A1中描述的纤维，在使用具有93-98%的R-18含量的浆液时4-7%的纤维素浓度和0.7至1.5的碱比例(=纤维素浓度/氢氧化钠浓度，各自以g/l计)是理想的条件。但是，由于添加了阻燃FR-颜料，必须相应地调节纺丝参数。

[0018] 因此，WO 2011/026159 A1也描述了通过将含有4至7%纤维素、5至10% NaOH、36至42%(基于纤维素计)二硫化碳以及1至5%(基于纤维素计)改性剂的粘胶纺丝到沉淀浴中，引出凝结线来制造用于纺织用途的阻燃再生纤维素纤维的方法，其中使用其纺丝γ值为50至68，优选55至58且其纺丝粘度为50至120落球秒数的粘胶；且沉淀浴的温度为34至48℃，其

中

[0019] a. 待纺丝粘胶的碱比例(=纤维素浓度/碱含量)为0.7至1.5;

[0020] b. 使用下列沉淀浴浓度:

[0021] • H_2SO_4 68-90 g/l

[0022] • Na_2SO_4 90-160 g/l

[0023] • $ZnSO_4$ 30-65 g/l

[0024] c. 以15至60 m/min的速度从沉淀浴中最终引出(Endabzug);和

[0025] d. 作为阻燃物质纺入颜料分散体形式的颜料状有机磷化合物。

[0026] 适当地,使用仅在粘胶纺丝前不久添加改性剂的粘胶。

[0027] 总之,WO 2011/026159 A1中提出的措施,即遵循由纺丝γ值表征的特定纺丝成熟度、遵循由落球值表征的特定粘度和遵循沉淀浴中的某些条件,带来力求的纤维性质。纺丝γ值是指键合到100个纤维素分子上的二硫化碳分子的比例。根据R. Stahn的Zellcheming-Merkblattenwurf [1958]和/或Merkblatt III/F 2测定纺丝γ值。落球是指根据落球法测得的粘度;其以落球秒数表示。在K. Götze, Chemiefasern [1951], 第175页中描述了该测定。

[0028] 根据WO 2011/026159 A1,将作为颜料制造的阻燃磷化合物以颜料分散体的形式添加到粘胶纺丝液中。在这种情况中,纺入如此大量的阻燃物质,以至于成品纤维含有至少2.6%,优选3.2%至6.0%,特别优选3.5%至6.0%的磷,基于纤维素计。

[0029] 如上文已经解释,特别适用于本发明的阻燃有机磷化合物是2,2'-氧双[5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷]-2,2'二硫化物。

[0030] 颜料分散体的品质特别也对纤维性质具有显著影响。这取决于颜料的平均和最大粒度,在使用时,即在添加到粘胶纺丝液中时分散体的浓度以及分散助剂的类型和量。

[0031] 不同于专利EP1882760中描述的10微米的可能的粒度上限,已经发现,小于1微米的平均粒度(x_{50})和小于5微米,优选小于3微米的最大粒度(x_{99})是必须的。图3显示仍合适的颜料分散体的粒度分布。

[0032] 优选地,根据WO 2011/026159 A1,该颜料分散体应含有10至50%的阻燃物质。

[0033] 大多数现有技术的文献中没有适当详细地描述分散剂的影响。许多化学品尽管提供优异稳定的阻燃剂分散体,但对纺丝过程具有不利影响,因为它们尽管也在粘胶线中起到改性作用,但不同于所用改性剂,没有有利影响纤维强度。已证实对用于制造该发明的纤维的阻燃剂分散体理想的并且不会不利地影响纤维强度的分散剂尤其是选自改性聚羧酸酯、水溶性聚酯、烷基醚磷酸酯、端基封端的壬基酚乙氧基化物、蓖麻油烷氧基酯和羧甲基化醇聚二醇醚的那些。该颜料分散体优选应含有1.5至13%的分散剂。

[0034] WO 2011/026159 A1特别涉及短纤维的制造。由于它们通常具有大约25至90毫米的切割长度并在最终用于纺织品之前被多次充分混合,因此各纤维在均一性方面的微小差异以及小纺丝故障在它们的制造中无关紧要。但是,在用于纺织或技术用途的(连续)长丝的制造中,情况完全不同。它们通常以具有大约10至2000根单长丝的薄丝束纺出并直接卷起。卷满一纱管花费大约48小时。如果由于纺丝故障,在这些48小时内甚至仅一根单丝断裂,这也会显著影响产品品质和因此影响可达到的价格。此外,长丝在它们的使用过程中必然不再混合,因此长丝的不均匀例如在纺织品中变得清晰可见。这也不利影响产品品质和

因此影响可达到的价格。

[0035] 总之，在现有技术中已知尽管具有高强度但具有过粗的纤度的再生纤维素长丝，另一方面已知尽管如此细以至于能提供纺织品穿着舒适性但同时仅具有低强度的纺织长丝。特别地，未获知在具有高强度的同时还具有如此高含量的颜料，例如阻燃颜料以致它们实际表现出良好阻燃性质的纺织再生纤维素长丝。

[0036] 发明描述

[0037] 令人惊讶地，通过具有大于20重量%的颜料含量以及高于22 cN/tex的经调整的强度的再生纤维素长丝，可以解决这一问题。

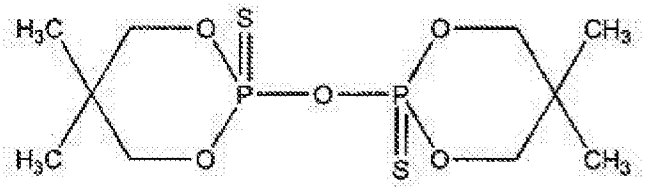
[0038] 用这些颜料在长丝中引入所需的附加功能。这可以是例如阻燃性、持久着色或消光作用。但对特殊产品而言，也可以是例如提供极好可见性或警示作用、导电性、吸收有害物质或x-射线照相可见性(例如对于外科缝合纱线)的其它添加剂。原则上，在粘胶纺丝液(即强碱性和含CS_2)和在强酸性沉淀浴中的条件下不发生任何不合意的变化，尤其不会部分或完全溶解的所有固体都适合用作颜料。在强碱性环境中以溶解形式存在并仅在酸性沉淀浴中变成固体聚集体形式的物质构成可想到的例外。特别地，在这种情况中，该颜料选自阻燃、有色、荧光(“高-可见”-着色剂)和x-射线照相可检出的颜料。本发明还应特别包括用于在相同长丝中获得多种性质的组合的这些颜料的混合物，例如用在消防队和救援服务部门的耐晒、警示色、阻燃服装中的有色颜料、高-可见有色颜料和阻燃颜料的组合。

[0039] 如果该颜料具有x_{50}小于1.0微米且x_{99}小于5.0微米，优选小于3.0微米的粒度分布，就特别可靠地实现本发明的含颜料的再生纤维素长丝的所述有利机械性质。

[0040] 如果本发明的再生纤维素长丝具有0.4至4 dtex，优选0.8至3.0 dtex的细的单纤维纤度，就能特别好地和以令人惊讶的方式实现所述源自现有技术的目的。迄今尚不能制造具有上述强度的此类细的再生纤维素长丝，尤其是如果它们含有足量的颜料的话。

[0041] 纺入的颜料优选具有x_{50}小于1.0微米且x_{99}小于5.0微米，优选小于3.0微米的粒度分布。

[0042] 作为有机磷化合物优选使用2,2'-氧双[5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷]-2,2'二硫化物(式I)。这种物质尤其可以以商品名Exolit和Sandoflam足量获得，并且其在制造过程中以及在后继应用过程中不会从纤维中洗出：

[0043]  (I)。

[0044] 在一个优选实施方案中，本发明的长丝含有至少2.8%，优选3.2%至6.0%，特别优选3.5%至6.0%的磷，在每种情况中基于纤维素计。低于2.8%的磷含量不能产生足够的阻燃作用。高于6%的磷含量使长丝的机械性质变差并且此外不再经济。

[0045] 在大多数现有技术的文献中没有适当详细地描述分散剂的影响。许多化学品尽管提供优异稳定的阻燃剂分散体，但对纺丝过程具有不利影响，因为它们尽管也在粘胶线中起到改性作用，但不同于所用改性剂，没有有利影响纤维强度。已证实对用于制造本发明的再生纤维素长丝的阻燃剂分散体的理想的不会不利地影响纤维强度的分散剂尤其是选自改性聚羧酸酯、水溶性聚酯、烷基醚磷酸酯、端基封端的壬基酚乙氧基化物、蓖麻油烷氧基

酯和羧甲基化醇聚二醇醚的那些。该颜料分散体优选应含有1.5至13%的分散剂。

[0046] 本发明的主题也是在经调整状态具有高于36 cN/tex的强度的不含颜料的再生纤维素长丝。本发明的再生纤维素长丝还优选具有0.4至4 dtex，特别优选0.8至3.0 dtex的细的单纤维纤度。

[0047] 具有这样高的强度和细度的再生纤维素长丝非常适合加工成织物和其它纺织平面构型物品，与具有大约20 cN/tex强度的标准粘胶长丝相比，其具有格外高的抗摩擦强度。因此，其特别适合用于运动领域，例如用于摩托车、卡丁车服装和运动装。在此，抗摩擦强度特别是指通过Martindale-磨损试验测得的性质。由于比合成长丝如涤纶和尼龙更高的耐温性，该高强度长丝也用于许多技术用途，例如用于客车和卡车中的涡轮增压器软管。

[0048] 对本发明而言，在经调整状态具有高于36 cN/tex的强度的(不含颜料的)长丝与具有大于20重量%的颜料含量和经调整大于22 cN/tex的强度的含颜料长丝都应被称作“高强度”。

[0049] 在其使用时，本发明的长丝不是单根地，而是以在纺丝过程中由各喷丝头获得的长丝束(也被称作长丝纱)的形式来使用。在纺织领域中，长丝纱通常含有大约30-200根单长丝。在技术用途中，例如用于增强汽车轮胎、传送带或其它橡胶制品，纱中通常有大约700至2000根单长丝。

[0050] 本发明的主题也是本发明的长丝用于制造纺织平面构型物品的用途。除本发明的纤维外，这种平面构型物品还可含有其它纤维纱或长丝纱，例如和特别是，羊毛、阻燃羊毛、对-芳族聚酰胺(Kevlar®, Twaron®)和间-芳族聚酰胺(Nomex®)、聚苯并咪唑(PBI)、对苯基-2,6-苯并双噁唑(PBO)、聚酰亚胺(P84®)、聚酰胺酰亚胺(Kermel®)、变性腈纶、聚酰胺、阻燃聚酰胺、阻燃丙烯酸纤维、三聚氰胺纤维、涤纶、阻燃涤纶、聚苯硫醚(PPS)、聚四氟乙烯(PTFE)、玻璃纤维、棉、丝、碳纤维、氧化的热稳定的聚丙烯腈纤维(PANOX®)、弹性纤维和导电纤维以及这些纤维的混合物。

[0051] 该平面构型物品优选是织物、针织品、纬编织物或钩编织物。在织物或针织品的情况中，本发明的长丝与其它纤维或长丝纱的混合可以通过在制造纱线之前混合(所谓的紧密混合(Intimmischung))或通过各种长丝-和纤维类型的纯纱线共同用于织造、针织、纬编或钩编。

[0052] 本发明的纤维素再生长丝可以通过根据本发明变换的粘胶法制造。因此，本发明的主题也是通过将含有4至8%纤维素、5至10% NaOH、36至42%(基于纤维素计)二硫化碳以及1至5%(基于纤维素计)改性剂的粘胶纺丝到沉淀浴中、引出凝固长丝来制造高强度再生纤维素长丝的连续方法，其中使用其纺丝γ值为50至68且其纺丝粘度为50至150落球秒数的粘胶；且沉淀浴的温度为34至65℃，

[0053] a. 待纺丝粘胶的碱比(=纤维素浓度/碱含量)为0.7至1.5；

[0054] b. 使用下列沉淀浴浓度：

[0055] • H_2SO_4 68-95 g/l

[0056] • Na_2SO_4 90-160 g/l

[0057] • $ZnSO_4$ 30-65 g/l

[0058] c. 以15至180 m/min的速度从沉淀浴中最终引出并卷绕；

[0059] 其中

[0060] d. 引导在沉淀浴中凝固的长丝随后经过第二浴，其中所述第二浴含有在80-98℃温度下的3-7重量%的硫酸水溶液。

[0061] 通过这种纺丝液的纺丝、接着在第二浴中拉伸和定型，获得高强度的纤维素再生长丝，其在掺入阻燃或着色颜料后也具有明显高于由根据现有技术的纺织粘胶-纺丝液纺成的可比较的纤维素再生长丝的长丝和/或纱线强度。

[0062] 适宜地，使用仅在粘胶纺丝前不久添加改性剂的粘胶。

[0063] 与本发明的方法相关的“连续”应是指将粘胶纺丝到沉淀浴中、拉伸、洗涤、干燥和卷绕在相同加工程序中连续进行。这不同于广泛使用的离心纺丝法，在离心纺丝法中将湿长丝卷绕在离心机中，然后非连续地洗涤和干燥这些所谓的丝饼。

[0064] 总之，根据本发明提出的措施，即遵循由纺丝γ值表征的特定纺丝成熟度、遵循由落球值表征的特定粘度和遵循沉淀浴中的某些条件，带来力求的纤维性质。纺丝γ值是指键合到100个纤维素分子上的二硫化碳分子的比例。根据R. Stahn的Zellcheming-Merkblattenwurf [1958]和/或Merkblatt III/F 2测定纺丝γ值。落球是指根据落球法测得的粘度；其以落球秒数表示。在K. Götze, Chemiefasern [1951], 第175页中描述了该测定。

[0065] 为了可靠地实现该长丝的高强度，已证实为有利的是，使用α-含量为93-99%的浆液作为纤维素原材料。这样的浆液只有小份额的低分子次要成分，它们一方面会降低成品长丝中的强度，而另一方面可能进入沉淀浴循环，在那里它们可能作为污染物以各种方式作出干扰。

[0066] 本发明的方法的一个重要特征在于，长丝在第二浴中拉伸70%至105%。在现有技术中，一方面，不使用仅含硫酸水溶液并具有80 - 98℃温度的第二浴，而另一方面，在离开沉淀浴后，纺织品-长丝在连续纺丝法中仅拉伸大约5%，在不连续法中仅拉伸大约10-20%。

[0067] 这种方法能够制造不含颜料的高强度再生纤维素长丝以及具有大于20重量%的颜料含量和经调整大于22 cN/tex的强度的此类再生纤维素长丝。

[0068] 在此，如果仅改变长丝中的颜料含量而其它工艺参数保持恒定，在不含颜料的再生纤维素长丝和含颜料的再生纤维素长丝的强度之间发现令人惊讶的联系：

[0069] $$FFK_P = FFK_R \times c_{Cell}^2$$

[0070] 其中FFK_P是含颜料的再生纤维素长丝的细度相关的强度，FFK_R是不含颜料的再生纤维素长丝的细度相关的强度，c_{Cell}是含颜料的再生纤维素长丝的纤维素份额——基于长丝的干含量计并表示为分数。

[0071] 例如，在可以制造具有35 cN/tex的强度的不含颜料的再生纤维素长丝的本发明的工艺条件下，也获得具有22 cN/tex的强度和0.21的颜料份额(即0.79的纤维素份额)的含颜料的再生纤维素长丝。

[0072] 优选以颜料分散体形式纺入所述颜料。如果基于纺丝液流通量自动控制或调节并借助受控计量泵调节颜料计量加入比，则是特别有利的。尤其为了实现始终不变的长丝品质，精确的计量加入极其重要。在纺织领域中的在最终应用中，这样的均匀性的任何偏差都会在平面构型物品中变得清晰可见。在技术用途中，不均匀性会造成最终产品的故障。

[0073] 因此，合适的受控计量泵的选择对本发明的方法的成功是重要的。例如，偏心螺旋

泵经证实特别合适。相反，尽管活塞泵通常用于大液流，但它们对这里存在的小液流太不精确，因为它们不是连续工作，而是脉冲工作，并因此起着不断改变颜料浓度的作用。在合成纤维领域中广泛使用的齿轮泵也不适用于本方法，因为一方面，所用颜料，尤其是TiO_2会在齿轮泵上造成极高磨损。另一方面，存在着这样的危险，即所述颜料有可能沉积在齿轮泵齿轮的齿之间，堵塞它们以致降低输出功率，且该分散体带着较低的颜料含量进入粘胶纺丝液中。

[0074] 根据本发明，原则上，在粘胶纺丝液(即强碱性和含CS_2)的条件下不发生任何不合意的变化的所有固体都适合用作颜料。特别地，在这种情况中，该颜料选自阻燃、有色、荧光(“高-可见”-着色剂)和x-射线照相可检出的颜料。本发明还应特别包括用于在相同长丝中获得多种性质的组合的这些颜料的混合物。在本发明的一个优选实施方案中，该颜料状物质因此至少部分是阻燃物质。

[0075] 为了实现有效的阻燃作用，在本发明的方法中，纺入如此多的阻燃物质，以使成品纤维含有至少2.8%，优选3.2%至6.0%，特别优选3.5%至6.0%磷，基于纤维素计。所述磷优选以有机磷化合物2,2’-氧双[5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷]-2,2’二硫化物(I)的形式存在。

[0076] 如果所述颜料分散体含有10至50%的具有小于1.0微米的平均粒度(x_{50})和小于5.0微米，优选小于3.0微米的最大粒度(x_{99})的阻燃物质以及5至20%的分散剂，就能特别可靠地实现所述根据本发明的方法获得的再生纤维素长丝的有利机械性质。

[0077] 用于阻燃剂分散体的这种分散剂优选选自改性聚羧酸酯、水溶性聚酯、烷基醚磷酸酯、端基封端的壬基酚乙氧基化物、蓖麻油烷氧基酯和羧甲基化醇聚二醇醚。

[0078] 根据本发明，作为颜料制造的阻燃磷化合物以颜料分散体的形式添加到粘胶纺丝液中。在此，纺入如此多的阻燃物质以使成品纤维含有至少2.6%，优选3.2%至6.0%，特别优选3.5%至6.0%的磷，基于纤维素计。

[0079] 如上文已经提到的，特别适用于本发明的目的的阻燃有机磷化合物是2,2’-氧双[5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷]-2,2’二硫化物。

[0080] 颜料分散体的品质特别也对纤维性质具有显著影响。这取决于颜料的平均和最大粒度，在使用时，即在添加到粘胶纺丝液中时分散体的浓度以及分散助剂的类型和量。

[0081] 不同于专利EP1882760中描述的10微米的可能的粒度上限，已经发现，小于1微米的平均粒度(x_{50})和小于5微米，优选小于3微米的最大粒度(x_{99})是必须的。图3显示仍合适的颜料分散体的粒度分布。

[0082] 优选地，该颜料分散体应含有10至50%的阻燃物质。

[0083] 现在基于可行和非常合适的实施方案描述本发明的方法，而无意将本发明限于这种实施方案。本发明也特别包括功能上相当的解决方案。

[0084] 图1中原理上显示了用于实施该方法的纺丝机：经由管路系统(Rohleitungssystem)(1)供入粘胶或粘胶-分散体混合物。借助精密齿轮泵(2)计量加入依赖于纤度的粘胶量。在过滤器(3)中，过滤计量加入的粘胶。在此处所述的方案中，将常用的喷丝头浸没安装在沉淀浴(5)中的用于制造所需长丝的所谓的纺丝管上。优选地，在沉淀浴中，由分开的喷丝头(4)同时纺出两股长丝纱，然后互相平行地导过整个纺丝机。这些喷丝头(4)含有与一股长丝纱中所需单长丝数相应的孔数。经由水平控制的入口向沉淀浴(5)供

应本发明的组合物的沉淀浴液。经由管路，凝固长丝与沉淀浴液一起首先到达充当沉淀浴的排放口的槽(7)。这种方法通常也被称作管纺丝法。在槽(7)上方，将长丝引导到拉伸装置的第一导丝辊(8)上，由此由槽(7)收集过量的沉淀浴。长丝从导丝辊(8)行进到第二浴(9)中，在这里将它们同时拉伸和定型。所述第二浴具有上述浴液的入口(10)和排放口(11)。由布置在第二浴中的导向装置(其可以是可活动(未驱动)的一对辊(Rollenpaar)或固定的玻璃棒等)，将长丝导向配有洗涤水施加器(Waschwasserauftrag)(12)和洗涤水排放口(13)的一对交叠的辊(Walzenpaar)，在此将它们首先洗涤，然后在干燥区(14)中干燥。随后，它们在整理装置(15)中整理，最后卷绕在双卷轴装置(16)上。这对辊(Walzenpaar)可另外配有用于生成的蒸汽和其它气态二次产物的抽吸器(17)。

[0085] 本文所述的管纺丝法能够实现比传统浸渍纺丝法高大约10%的强度以及快大约3倍的纺丝。不添加颜料分散体，可实现最快180 m/min的纺丝速度，在添加颜料分散体时，仍还可实现最快85 m/min的纺丝速度。

[0086] 例如通过图2的计量装置可特别均匀地添加颜料：其包含用于制备颜料分散体的电动搅拌器容器(18)、用于施加分散体的分散体计量泵(19)、适当的流量测量装置(20)以及用于将该分散体与粘胶纺丝溶液的主流混合的两个静态混合器(21, 22)，所述粘胶纺丝溶液的主流经由导管(23)、增压泵(24)和流量测量装置(25)到达静态混合器(21, 22)。在另一流量测量装置(27)之后，该粘胶-颜料-分散体经由另一管路(28)导向纺丝机。此外，可以提供调温回路(27)以调节粘胶-主流的温度。

[0087] 现在基于实施例解释本发明。这些实施例应被视为本发明的可能的实施方案。本发明无论如何不限于这些实施例的范围。

[0088] 实施例1：

[0089] 使用溶解器均化6重量份2,2'-氧双[5,5-二甲基-1,3,2-二氧磷杂环己烷]-2,2'二硫化物、6重量份水和0.55重量份烷基聚二醇醚磷酸酯并在电动搅拌器珠磨机(Drain，类型Perl Mill PML-V/H)中用氧化锆研磨料在40-55℃的温度下研磨，直至制成的分散体具有x_{99} < 1.50微米。在35℃下，在搅拌下，用含有240 g/l NaOH的麦芽浆碱液(Maischlauge)碱化桦木浆(R18 = 97.5%)，并压成碱性纤维素无纺布。将该碱性纤维素无纺布撕碎成纤维条，熟化并硫化。使用稀的氢氧化钠水溶液，将黄原酸盐溶解到含有5.6%纤维素、6.8% NaOH和39% CS_2(基于纤维素计)的粘胶中。该粘胶4次过滤并脱气。在纺丝前1小时，添加3%(基于纤维素计)的乙氧基化胺(造成鞘结构的改性剂)到粘胶中。该粘胶后熟至57的纺丝γ值。纺丝过程中的粘度为80落球秒数。将制成的阻燃剂分散体添加到这种待纺丝的粘胶中。

[0090] 所用喷丝头具有60微米的喷嘴孔径。沉淀浴含有75 g/l硫酸、113 g/l硫酸钠和53 g/l硫酸锌。沉淀浴温度为39℃。

[0091] 凝固和部分再生的浅黄色塑料纱线股经由导丝辊(G1)导入第二浴中，该第二浴的温度为95℃并含有4.8重量%的硫酸，在这里在G1与第二导丝辊(G2)之间拉伸100%。以30 m/min的速度进行最终引出。该长丝随后用热水洗掉酸，干燥，随后卷绕。

[0092] 表1：纤维数据

[0093]

纤维	纤度 [dtex]	单长丝 [数]	FFk [cN/tex]	FDk [%]	BISFA-湿模量 [cN/tex]	P-含量 [%]
实施例1	200	76	23.5	6.1	5.2	3.5

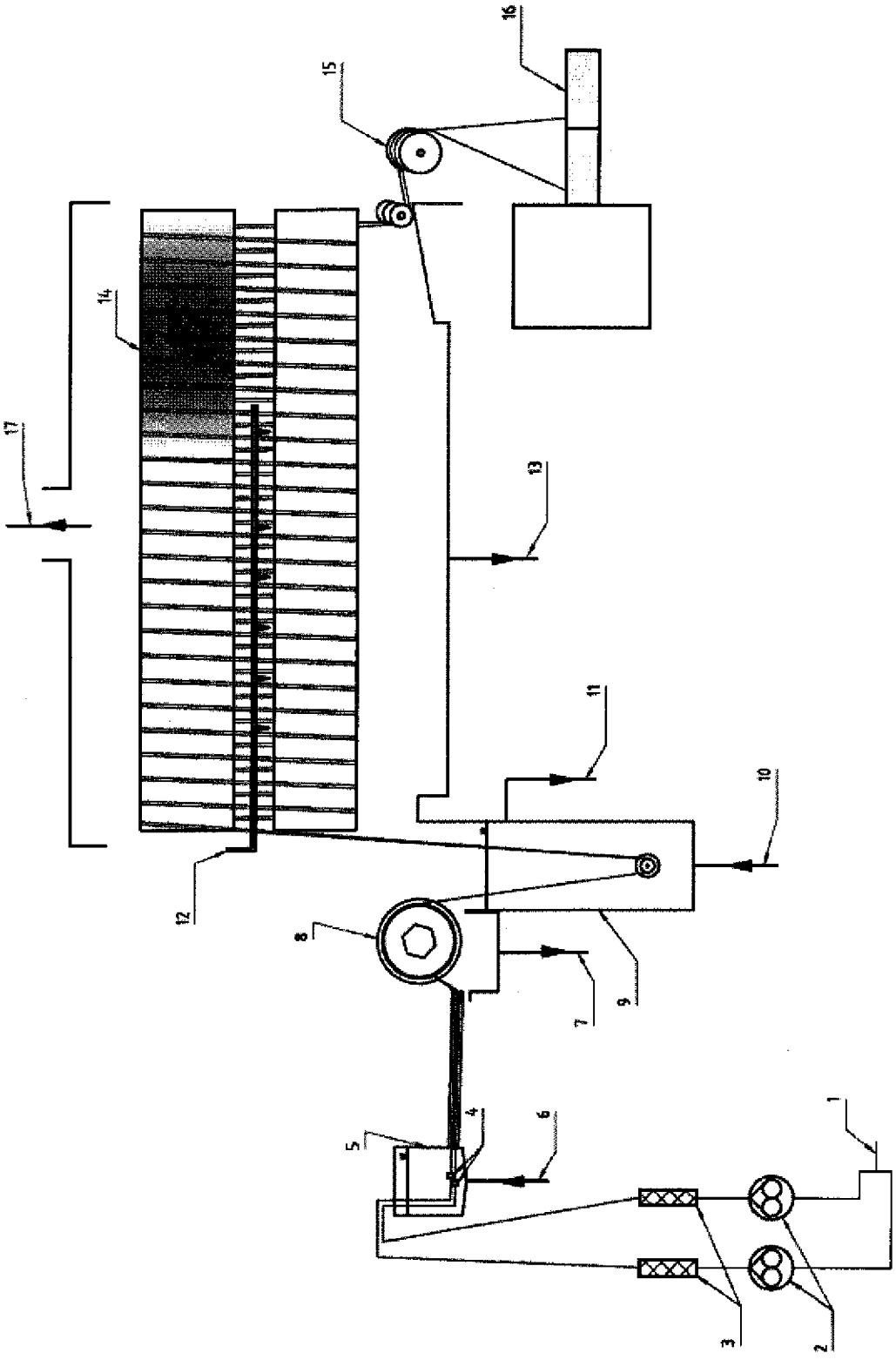


图 1

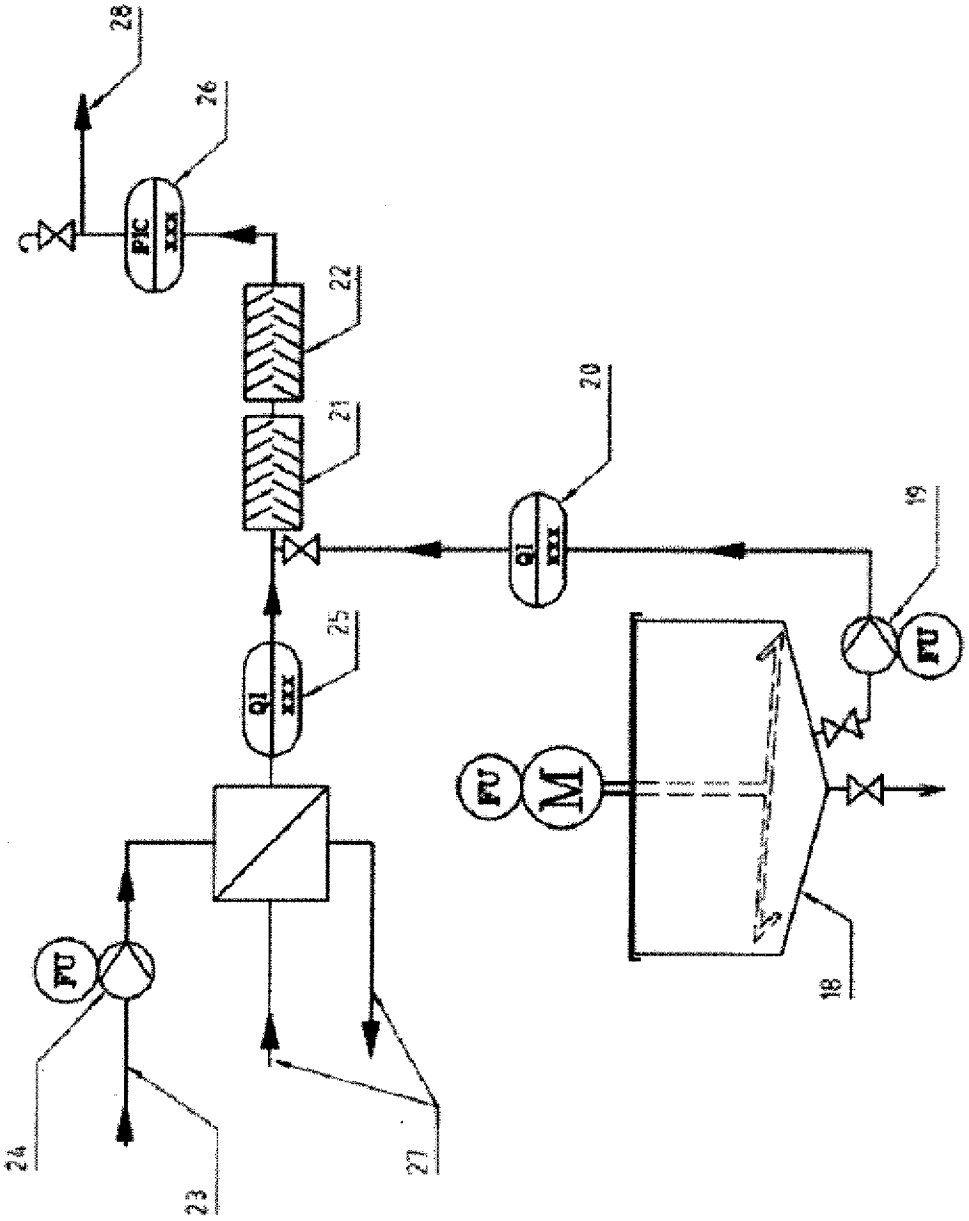


图 2

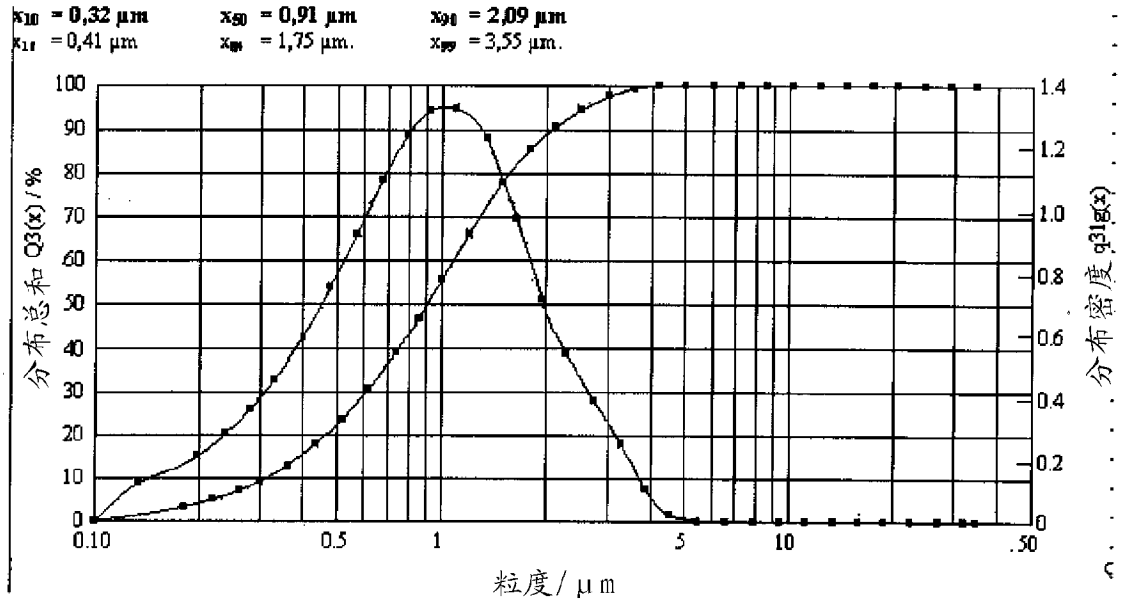

x10 = 0,32 µm
x50 = 0,91 µm
x90 = 2,09 µm
x11 = 0,41 µm
x95 = 1,75 µm.
x99 = 3,55 µm.
分布总和 Q3(x) / %
分布密度 q3lg(x)
粒度 / µm
0.10
0.5
1
5
10
.50

图 3