

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

D01F 2/24

D06M 16/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 00819379.7

[45] 授权公告日 2005 年 2 月 9 日

[11] 授权公告号 CN 1188553C

[22] 申请日 2000.11.9 [21] 申请号 00819379.7

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 27 [33] KR [31] 2000/15443

[86] 国际申请 PCT/KR2000/001280 2000.11.9

[87] 国际公布 WO2001/073172 英 2001.10.4

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.26

[71] 专利权人 SK 化学株式会社

地址 韩国京畿道水原市

[72] 发明人 金益秀 安种洙 金秉学

审查员 姚 文

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限公司

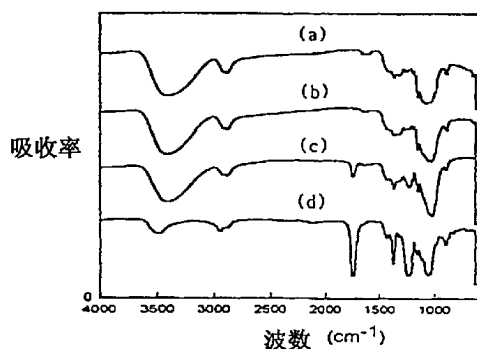
代理人 王维玉 丁业平

权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称 具有复合晶体结构的纤维素材料

[57] 摘要

公开了一种具有类似于粘胶人造丝纤维特性的新型人造丝纤维，除制造成本经济外，其还适合在衣料中使用。所述人造丝纤维是通过将纤维素醋酯纤维的乙酰基总数的 75% 或更多皂化为羟基而从取代度至少 2.0 的纤维素醋酯纤维进行制备，该人造丝纤维具有纤维素 II 和 IV 的复合晶体结构。



ISSN 1008-4274

1. 一种具有纤维素II和IV的复合晶体结构的人造丝纤维，其通过将纤维素酯纤维的乙酰基总数的75%或更高皂化而进行制备。

5

2. 权利要求1所述的人造丝纤维，其中纤维素酯纤维选自取代度为2.0-2.75的纤维素二醋酸酯纤维，取代度至少为2.75或更高的纤维素三醋酸酯纤维及其混合物。

10

3. 权利要求1所述的人造丝纤维，其中人造丝纤维的抗断强度不大于2.5 gf/de，断裂伸长率至少为20%。

4. 权利要求1所述的人造丝纤维，其中人造丝纤维的比重为1.45—1.51 gm/cm³。

15

5. 权利要求1所述的人造丝纤维，其中人造丝纤维的双折射率为0.012—0.024。

6. 权利要求1所述的人造丝纤维，其中人造丝纤维的结晶度为14—40 %。

20

7. 一种制备人造丝纤维的方法，包括用碱处理纤维素酯纤维以将纤维素酯纤维的乙酰基总数的至少75%或更高皂化为羟基的步骤，由此使人造丝纤维具有纤维素II和IV的复合晶体结构。

25

8. 权利要求7所述的方法，其中所述的碱是强碱。

9. 权利要求7所述的方法，其中在相同的浴中用强碱和弱碱处理纤维素酯纤维。

30

10. 权利要求7所述的方法，其中在不同的浴中用强碱和弱碱处理纤维素醋酯纤维。

5 11. 权利要求7所述的方法，其中纤维素醋酯纤维选自取代度为2.0-2.75的纤维素二醋酸酯纤维，取代度至少为2.75或更高的纤维素三醋酸酯纤维及其混合物。

12. 权利要求7所述的方法，其中所述的碱补加有选自季铵盐和磷盐的皂化促进剂。

10 13. 一种制备人造丝纤维的方法，包括用碱处理含有纤维素醋酯纤维的纤维材料以将纤维素醋酯纤维乙酰基总数的75%或更高皂化为羟基的步骤，所述纤维材料选自机织织物、针织物和无纺织物，由此人造丝纤维具有纤维素II和IV的复合晶体结构。

15 14. 根据权利要求13的方法，其中处理与其它纤维结合的纤维素醋酯纤维。

20 15. 根据权利要求13的方法，其中所述纤维材料是通过纺织、针织或冲压纤维素醋酯纤维自身或其与其它纤维的结合物而制备的。

16. 权利要求14所述的方法，其中所述的碱是强碱。

25 17. 权利要求14所述的方法，其中在相同的浴中用强碱和弱碱处理纤维素醋酯纤维。

18. 权利要求14所述的方法，其中在不同的浴中用强碱和弱碱处理纤维素醋酯纤维。

30 19. 权利要求13所述的方法，其中纤维素醋酯纤维选自取代度为

2.0-2.75的纤维素二醋酸酯纤维，取代度至少为2.75或更高的纤维素三醋酸酯纤维及其混合物。

5 20.权利要求13所述的方法，其中所述的碱补加有选自季铵盐和磷盐的皂化促进剂。

10 21. 一种人造丝纤维产品，含有具有纤维素II和IV的复合晶体结构的人造丝纤维，所述的人造丝纤维是通过将取代度至少2.0的纤维素醋酸酯纤维的乙酰基总数的至少75%皂化为羟基而制备的。

15 22. 一种生产人造丝纤维产品的方法，包括用碱处理含有纤维素醋酸酯纤维的纤维材料以将纤维素醋酸酯纤维的乙酰基总数的至少75%或更高皂化为羟基的步骤，所述纤维材料选自机织织物、针织物和无纺织物，所述纤维素醋酸酯纤维的取代度至少为2.0，由此人造丝纤维产品

20 23. 根据权利要求22的方法，其中处理与其它纤维结合的纤维素醋酸酯纤维。

25 24. 根据权利要求22的方法，其中所述纤维材料是通过纺织、针织或冲压纤维素醋酸酯纤维自身或其与其它纤维的结合物而制备的。

25 25. 权利要求23所述的方法，其中所述的碱是强碱。

30 26. 权利要求23所述的方法，其中在相同的浴中用强碱和弱碱处理纤维素醋酸酯纤维。

 27. 权利要求23所述的方法，其中在不同的浴中用强碱和弱碱处理纤维素醋酸酯纤维。

28. 权利要求22所述的方法，其中纤维素酯纤维选自取代度为2.0-2.75的纤维素二醋酸酯纤维，取代度至少为2.75或更高的纤维素三醋酸酯纤维及其混合物。

5 29. 权利要求14所述的方法，其中所述的碱补加有选自季铵盐和磷盐的皂化促进剂。

30. 一种人造丝薄膜，其是通过将薄膜中的乙酰基总数的至少75%或更高皂化为羟基而从取代度至少为2.0的纤维素酯薄膜制备的，该
10 薄膜具有纤维素II和IV的复合晶体结构。

31. 一种生产人造丝薄膜的方法，包括用碱处理纤维素酯薄膜以将纤维素酯薄膜的乙酰基总数的至少75%或更高皂化为羟基的步骤，由此人造丝薄膜具有纤维素II和IV的复合晶体结构。

15 32. 权利要求31所述的方法，其中所述的碱是强碱。

33. 权利要求31所述的方法，其中在相同的浴中用强碱和弱碱处理纤维素酯纤维。

20 34. 权利要求31所述的方法，其中在不同的浴中用强碱和弱碱处理纤维素酯薄膜。

35. 权利要求31所述的方法，其中所述的纤维素酯薄膜选自取代度为2.0-2.75的纤维素二醋酸酯薄膜，取代度至少为2.75或更高的纤维素三醋酸酯薄膜及其混合物。

25 36. 权利要求31所述的方法，其中所述的碱补加有选自季铵盐和磷盐的皂化促进剂。

30

具有复合晶体结构的纤维素材料

5 发明背景

1.发明领域

本发明涉及一种具有类似于粘胶人造丝纤维的特性的新型人造丝纤维，除制造成本经济外，其还适合在衣料中使用。另外，本发明也涉及一种制造这种人造丝纤维的方法。在本发明中，使用的术语“人造丝纤维”定义为由不超过15%的羟基被取代的 β -D-吡喃型葡萄糖(以下简称“纤维素”)的聚合物制成的纤维。

2.现有技术描述

人造丝纤维被用于高质量的衣料是由于其具有特色的光泽、比重和优良的触摸感觉。通常，粘胶人造丝(以下简称“人造丝”)纤维是通过在硫酸和硫酸锌的水溶液中，将一种纤维素黄原酸钠水溶液进行纺丝而制造的，所述纤维素黄原酸钠水溶液是通过使用二硫化碳(CS_2)将纤维素溶解于苛性钠溶液中制备的。但是，制造粘胶人造丝纤维是很困难的，例如，在生产粘胶人造丝纤维的过程中，会产生高毒性物质，如二硫化碳。另外，因为在内层和外层之间，甚至相同的纤丝之间往往也会存在色差，所以很难制造出单色的纤维产品。

从纤维素的N-甲基吗啉-N-氧化物溶液中纺出的Lyocell(利沃赛)纤维，因为过度坚硬、成本昂贵，所以直到最近酶促加工被成功开发，它才被加工成纺织品。Fortisan(福第纤)，一种由Celanese公司制造的高强度粘胶人造丝，是通过将纤维素乙酸酯拉伸并用碱将拉伸的纤维素乙酸酯皂化制备的。由于其强度高达7gf/de，伸长率低至8%，所以Fortisan广泛地用于工业用纤维工业，包括轮胎帘线、传送带、消防软管等。

30

用于由纤维素乙酸酯制备人造丝的方法可以参见Robert, W. Work
的TEXTILE Research Journal, 第XIX卷, 第7期, 381-393页, 1949年7
月, 其描述了Forthisan的制造方法, 以及美国专利2053766, 其公开了
一种高强度人造丝(强度为2.5gf/de或更高)。根据所述参考文献, 纺出的
5 的乙酸酯纤维被拉伸并用碱进行皂化, 得到具有纤维素II晶体结构的
人造丝纤维, 其强度高、伸长性差的性质把所述人造丝纤维限定于工
业用途。即使如此, 由于成本太高, 它们仍没有得到生产。

发明概述

10 因此, 本发明的一个目的在于提供一种与粘胶人造丝纤维特性相
似, 适用于衣料并可成本经济地进行生产的人造丝纤维。

本发明的另一个目的在于提供一种简易地生产这种人造丝纤维的
方法。

15 本发明的再一个目的是提供使用了这种人造丝纤维的衣料产品,
包括机织、针织和无纺织物。

根据本发明的第一实施方案, 提供一种人造丝纤维, 其具有纤维
20 素II和IV的复合晶体结构, 通过将取代度至少2.0的纤维素纤维素酯
纤维的乙酰基总数的至少75%皂化为羟基而进行制备。

根据本发明的第二实施方案, 提供一种制备人造丝纤维的方法,
包括在相同或不同的浴中单独用强碱或用强碱和弱碱来处理纤维素纤
25 维素酯纤维, 以将纤维素酯纤维乙酰基总数的至少75%皂化为羟
基的步骤, 所述纤维素酯纤维的取代度为2.0或更高, 由此人造丝纤
维具有纤维素II和IV的复合晶体结构。

根据本发明的第三实施方案, 提供一种制备人造丝纤维的方法,
30 包括在相同或不同的浴中单独用强碱或用强碱和弱碱来处理只含有纤

纤维素酯纤维或纤维素酯纤维与其它纤维相结合的纤维材料，以将纤维素酯纤维乙酰基总数的至少75%皂化为羟基的步骤，所述纤维材料选自机织织物、针织物和无纺织物，其通过纺织、针织或点冲(niddle punching)纤维素酯纤维自身或其与其它纤维的结合物而制备，所述纤维素酯纤维的取代度为2.0或更高，由此人造丝纤维具有纤维素II和IV的复合晶体结构。

根据本发明的第四实施方案，提供一种生产人造丝薄膜的方法，包括在相同或不同的浴中单独用强碱或用强碱和弱碱来处理纤维素酯薄膜，以将纤维素酯薄膜中乙酰基总数的至少75%皂化为羟基的步骤，所述纤维素酯薄膜的取代度为2.0或更高，由此人造丝薄膜具有纤维素II和IV的复合晶体结构。

根据本发明的第五实施方案，提供一种人造丝纤维产品，其含有具有纤维素II和IV的复合晶体结构，并通过将取代度至少2.0或更高的纤维素酯纤维中乙酰基总数的至少75%皂化为羟基而进行制备的人造丝纤维。

根据本发明的第六实施方案，提供一种人造丝薄膜，其是通过将薄膜中乙酰基总数的至少75%皂化为羟基而从取代度为2.0或更高的纤维素酯薄膜制备的，它具有纤维素II和IV的复合晶体结构。

发明简述

图1示出粘胶人造丝纤维(a)、重量损失为40.1%的人造丝纤维(b)、重量损失为33.7%的人造丝纤维(c)和未允许进行重量损失的纤维素酯纤维(d)的红外吸收光谱。

图2示出粘胶人造丝纤维(a)、重量损失为40.1%的人造丝纤维(b)、和未允许进行重量损失的纤维素酯纤维(d)的X射线衍射光谱。

发明详述

在公开或描述本发明的纤维素醋酸酯人造丝纤维之前，应当理解其中使用的术语是仅用于描述具体的实施方案，而不想对本发明进行任何限制。必须指出，在说明书和所附权利要求中使用的，单数形式“一”、“一个”和“所述”包括复数形式，除非上下文另有说明。

在本申请中，在参考出版物时，这些出版物的内容全部引入本申请作为参考，其目的在于更充分地描述本发明所属的现有技术的水平。

本发明关注一种人造丝纤维，其特征在于取代度为2.0(结合的乙酸为45%)或更高的纤维素醋酸酯纤维的乙酰基总数的75%或更多被皂化为羟基，并且具有纤维素II和纤维素IV的复合晶体结构。

常规的人造丝纤维，如粘胶人造丝，cupra铵人造丝，Bemberg人造丝，高强度人造丝和Fortisan，在其结晶区具有纤维素II晶体结构(参见：P. H. Hermans, Makromolecules, Chem., 第6卷, 第25—29页; J. Dyer和G. C. Daul, Handbook of Fiber Science and Technology, 第IV卷; 编辑：M. Lewin和E. M. Pearce; Fiber Chemistry, 第968页, Marcel Dekker, 1985)。相反，本发明的人造丝纤维在结晶区显示出纤维素II和纤维素IV的复合晶体结构。

对于人造丝来说，纤维素醋酸酯的乙酰基总数的75%或更多必须被皂化为羟基；否则，它不能被定义为人造丝。

与纤维素醋酸酯纤维，即，本发明人造丝纤维的来源相比，本发明的人造丝纤维具有增加的抗断强度，相似或更高的断裂伸长率和降低的双折射率，但是其结晶度、比重和回湿性却有增加。

当用比重法测定时，本发明人造丝纤维的结晶度为14—34 %，双折射率为0.012—0.024。在比重方面，本发明人造丝纤维的比重增加到1.48-1.51gm/cm³，与粘胶人造丝纤维的比重类似，比比重为1.32(纤维素二醋酸酯)-1.33gm/cm³(纤维素三乙酸酯)的纤维素醋酯纤维更高。

5

虽然纤维素醋酯纤维原料的抗断强度约为1.2-1.4gf/de，断裂伸长率约为20-40%，但是本发明的人造丝纤维却显示出1.2-2.5gf/de的抗断强度和20-50%的断裂伸长率。我们发现，本发明人造丝纤维的抗断强度和断裂伸长率类似于先前存在的粘胶人造丝的抗断强度和断裂伸长率。

10

因此，由于本发明的人造丝纤维在机械性能，如强度和伸长率，物理性能，如重力、结晶度和取向度，在相对于有机溶剂的溶解性能和回湿性能方面类似于先前存在的粘胶人造丝，所以本发明的人造丝纤维可以被用于与先前存在的粘胶人造丝相同的用途。

15

除可使用用于纤维素纤维的纺织品染料，如直接染料、活性染料、还原染料、蒽酚染料和硫化染料进行染色外，本发明的人造丝纤维显示出与丝光棉或粘胶人造丝一样高的超凡的染色性能。

20

尽管不溶于溶解纤维素醋酸酯的有机溶剂，如二氯甲烷、二甲基甲酰胺，二甲亚砷和丙酮，但本发明的人造丝纤维溶于溶解纤维素的有机溶剂，如N-甲基吗啉-N-氧化物、氯化锂/二甲基乙酰胺和氢氧化镉乙二胺溶液。

25

适合用于本发明人造丝纤维的原料是取代度为2.0(结合的乙酸为45%)或更高的纤维素醋酯纤维，优选取代度为2.0—3.0(结合的乙酸为45-62.5%)。例如，可以使用取代度为2.0—2.75 (结合的乙酸为45—59.5%)的二纤维素醋酯纤维，取代度为2.75或更高(结合的乙酸为59.5%或更高)的三纤维素醋酯纤维或其混合物。

30

以下，将参考各种实施例给出制备本发明人造丝纤维的详细说明，其目的仅仅在于举例说明，而并非对本发明进行限制。

5 本发明的人造丝纤维可以通过皂化方法得以制备，其中以相同或不同的浴方式单独用强碱及用强碱和弱碱处理适当的纤维素酯纤维。在人造丝纤维的制备中，可以将通过纺织或针织纤维素酯纤维自身或其与其它纤维的组合物而制备的机织、针织或无纺织物进行皂化，所述皂化方法包括在相同或不同的浴中单独用强碱及用强碱和弱碱对织物进行处理。做为选择，纤维素酯薄膜可以用作本发明人造丝薄膜的原料。也就是说，通过在相同或不同的浴中单独用强碱处理或用强碱和弱碱处理而将纤维素酯薄膜皂化。

15 在纤维素酯的皂化过程中，可以将季铵盐或磷盐与碱一起使用。皂化过程优选在80°C条件下进行。

20 皂化过程中可用的碱化合物的例子包括碱金属氢氧化物，如氢氧化钠，碱土金属氢氧化物，如氢氧化钙，和碱金属盐，如碳酸钠。这种碱化合物可以单独使用或与皂化促进剂结合使用。一种市售的皂化促进剂为NEORATE NCB(Korea Fine Chemicals Co.Ltd.)，其为磷盐促进剂；和KF NEORATE NA-40(Korea Fine Chemicals Co.Ltd.)，DYK-1125和DXY-10N(Iposya)，CASERIN PES，CASERIN PEL和CASERIN PEF(Meisei Kagaku Co.Ltd.)，以及SNOGEN PDS(Daeyoung Chemicals Co.Ltd.)，这些为季铵盐促进剂。

25 为了进行皂化过程，将纤维素酯总重量10-60重量%的碱溶于水中。皂化可以通过在70-130°C下，优选在80°C下将纤维素酯浸入碱性水溶液中实现，该皂化过程优选，但不限于在碱性水溶液中进行1-60分钟，一次或两次。

30

在本发明人造丝纤维的结晶区中存在纤维素IV晶体结构。为了形成纤维素IV晶体结构，通常在250—290°C下，于丙三醇中处理纤维素II和III晶体。

5 在本发明纤维素酯纤维的皂化过程中，无定形区占优势的纤维素酯分子链变成这样的纤维素，其中所述分子链发生了折叠和堆积重排从而使得其中存在结晶。在这一过程中，表示分子链取向度的双折射率随着晶体区域占优势的增加而降低。

10 本发明制造纤维素II晶体结构与纤维素IV晶体结构共存的人造丝纤维的方法具有非常简单和生产费用低的优点。不象常规的使用极浓碱溶液、二硫化碳和硫酸生产粘胶人造丝的方法，本发明的方法不产生严重的污染物，是一种不复杂的方法。本发明的方法可以使用各种纤维素酯纤维或产品来生产环境友好、工艺简单的人造丝。

15 另外，本发明适合于制造薄膜。根据本发明，可通过将纤维素酯薄膜的乙酰基总数的75%或更多皂化为羟基而从取代度为2.0或更高的纤维素酯薄膜制备人造丝薄膜。与人造丝纤维一样，本发明的人造丝薄膜具有纤维素II和IV的复合晶体结构。所述人造丝薄膜可以按类似于制备人造丝纤维的方式进行制备，例如，可在相同或不同的浴中用强碱或用强碱和弱碱来处理取代度为2.0或更高的纤维素酯以将纤维素酯的乙酰基总数的75%或更高皂化为羟基，并得到纤维素II和IV的复合晶体结构。

25 根据以下实施例可以对本发明进行更透彻的理解，所述实施例的目的在于举例说明本发明，而不能解释为对本发明的限制。

在以下的实施例中，各种参数按如下方法测定。

30 重量损失：测定碱处理前后样品的重量变化并通过以下公式进行

计算：

$$\text{重量损失(\%)} = \frac{\text{处理前样品重量} - \text{处理后样品重量}}{\text{处理前样品重量}} \times 100$$

5 脱乙酰基化：使用红外分光光度计，如美国Nicolet公司生产的红外分光光度计MAGNA 750，通过红外光谱分析进行鉴定。为了定量测定，通过积分法计算在 1160cm^{-1} 处识别的 β -D-吡喃型葡萄糖的C-O拉伸峰和在 1760cm^{-1} 处识别的乙酰基的羰基峰，并得出二者的比值。

10 晶体结构：借助于X射线衍射仪，如日本Mac Science公司生产的M18XHF，使用通过镍滤光片过滤的 $\text{CuK}\alpha$ 谱线进行鉴定。

结晶度：根据使用密度梯度柱测定的密度，通过以下公式进行确定：

$$15 \quad \text{结晶度(\%)} = \frac{(\rho - \rho_a)}{(\rho_c - \rho_a)} \times 100$$

其中， ρ 为样品的密度， ρ_c 为结晶区的密度(1.615)， ρ_a 为无定形区的密度(1.436)。

20 纤维的抗断强度和断裂伸长率：通过万能试验机(ZWICK 1425)测定，在200毫米/分的拉伸速度下拉伸50毫米长的样品。

25 纤维的双折射率(Δn)：由分别在垂直于和平行于纤维的轴线的方向上振动的偏振光的折射率计算，所述偏振光的折射率是通过偏振光显微镜，如德国的Leitz公司生产的VRRIO ORTHOMAT-II测定的。

纤维的回湿性：根据KS-K 0220烘箱测含水方法测定。

染色性能：在 90°C 下，使用1%o.w.f浓度的C. I. Direct Blue (直接

耐晒翠蓝)200 (Nippon Kayaku; Kayarus Supra Blue 4BL)将样品染色30分钟,然后在70°C下,使用普通的工艺皂洗和漂洗。使用分光光度计,如美国的Macbeth公司生产的Color-Eye 7000A测定染色后样品的反射率,从所得反射率,通过以下公式测定染色的色强度:

5
$$K/S=(1-R)^2/2R$$

制备实施例I

将取代度为2.55(结合的乙酸为56.9%)的75d/20f纤维素二醋酸酯纤维冲洗和干燥。单独地,将水倾入印染机中,并加入苛性钠,其加入量为纤维素二醋酸酯纤维重量的31.3-40重量%。在浸入苛性碱水溶液之后,将脱胶和干燥的二纤维素醋酯纤维以2°C/分的速度从30°C加热到98°C,然后染色温度下处理30分钟,并以2°C/分的速度冷却到30°C,之后排出液体。在印染机中,将纤维在室温下用水洗涤以除去残余的碱后,干燥。在这一点上,皂化条件和重量损失百分比概括于下表1。从表1所列可以看出,纤维的最终重量减少,重量损失量为初始重量的34-40%。

通过红外吸收光谱鉴定纤维的脱乙酰作用,光谱结果如图1所示。在光谱图中,曲线(a)代表作为对照物的由乌克兰的Cherkassy公司生产的75d/24f粘胶人造丝。用作原料的二醋酸酯纤维含有大量的羰基,其在1760cm⁻¹处产生很大的峰,相反,皂化处理后显示出34%重量损失的人造丝纤维在1760cm⁻¹处的羰基峰却大大地减弱了,而且,在重量损失为40%的人造丝纤维中,羰基峰完全消失,另一方面,在3400cm⁻¹处的羟基拉伸峰却随着重量损失的增加而得到了加强。曲线(b)示出与曲线(a)相同的光谱特性曲线,其原因是几乎所有的乙酰基都被羟基取代了。

参考图2,其示出以上制备的纤维的X射线衍射光谱。为了进行比较,由Cherkassy公司生产的75d/24f粘胶人造丝纤维用作对照物,其X射线衍射光谱以曲线(a)表示。如何从X射线谱分析晶体结构可以参考φ.

Ellefsen的J. Polymer Science, 第58卷, 769—779页, 1962年一文。在纤维素二醋酸酯（重量没有减少的曲线(d))中没有检测出明显的晶体组分；对照纤维显现出纤维素II的晶体结构；相反, 降低到重量损失为40.1%的曲线(b)表示的人造丝纤维却显示出纤维素II的晶体结构（如布拉格角(2θ)出现在12.4°, 22.2°和40.7°）和非常发达的纤维素IV的晶体结构（如布拉格角(2θ)出现在16.1°, 20.7°, 28.3°和36.5°）。因此, 曲线(b)的人造丝纤维具有纤维素II和IV的复合晶体结构。

所得纤维的物理性能概括于下表2。没有经受重量损失处理的样品A-1显示出纤维素二醋酸酯的特征物理性能。相反, 从显示出33.7%重量损失(结合的乙酸为12.3%)的样品A-2开始到完全脱乙酰化的样品A-6, 检测出其抗断强度逐渐增大, 重力、取向度、回湿性和采用直接染料进行染色的性能逐渐接近于人造丝纤维。

15 表1

样品	纤维素二醋酸酯纤维的皂化条件和重量损失	
	NaOH的量 (%)	重量损失 (%)
A-1	0	0
A-2	31.3	33.7
A-3	32.5	35.1
A-4	34.8	37.5
A-5	36.5	39.3
A-6	40.0	40.1

表2

样品	De	纤维素二醋酸酯纤维的物理性能					
		抗断强度 (gf/de)	断裂伸长 率(%)	比重 (gm/cm ³)	回湿性 (%)	Δn(x10 ³)	k/s值
A-1	75.0	0.68	35.6	1.3100	6.5	25.5	0.06
A-2	54.0	1.25	30.2	1.4712	10.5	12.8	9.32
A-3	53.2	1.28	33.5	1.4941	10.9	13.3	10.42
A-4	52.5	1.30	36.2	1.4949	11.2	13.9	11.50
A-5	52.7	1.40	36.1	1.4951	12.1	14.2	12.20
A-6	52.9	1.50	36.4	1.4952	12.4	14.0	12.30

制备实施例II

5 冲洗和干燥后，将由取代度为2.92(结合的乙酸为61.5%)的三纤维素醋酯纤维组成的平纹织物(经纱为75d/20f，纬纱为SB 120d/33f，纬纱密度67支/英寸)浸入含有苛性钠（其用量为三纤维素醋酯纤维总重量的45-60重量%）水溶液中，然后进行制备实施例I的处理过程。用于皂化的苛性钠的详细用量及所得重量损失百分比示于下表3。从数据可以看出，三纤维素醋酯纤维经受的重量损失为35—43%。

10 通过与制备实施例I相同的红外光谱分析测定它们的结构变化。测定项目也由制备实施例I中相同的纤维物理性能组成，其物理性能结果概括于下表4。没有受到皂化处理的样品B-1显示出纤维素三醋酸酯的特征物理性能，相反，从显示出36.1%重量损失(结合的乙酸为13.7%)的样品B-2开始到完全脱乙酰化的样品B-5，检测出其抗断强度逐渐增大，重力、取向度、回湿性和采用直接染料进行染色的性能逐渐接近于人造丝纤维。同样，X射线衍射光谱数据也显示完全脱乙酰化的样品B-5具有纤维素II和IV的复合晶体结构。样品B-5的结晶度高达40%。

表3

样品	纤维素二醋酸酯纤维的皂化条件和重量损失	
	NaOH的量（%）	重量损失（%）
B-1	0	0
B-2	45.0	36.1
B-3	51.2	38.4
B-4	56.2	41.6
B-5	60.0	43.1

表4

样品	纤维素二醋酸酯纤维的物理性能					
	De	抗断强度 (gf/de)	断裂伸长率 (%)	比重 (gm/cm ³)	Δn(x10 ³)	k/s值
B-1	75.1	0.80	34.2	1.3100	26.9	0.01
B-2	58.2	1.40	35.1	1.4942	13.2	9.42
B-3	54.3	1.62	34.5	1.4945	15.2	10.83
B-4	52.1	1.98	33.4	1.4949	16.7	11.46
B-5	52.4	2.40	31.2	1.5076	19.2	12.41

制备实施例III

取代度为2.55的75d/24f二醋酸酯纤维(结合的乙酸为56.9%)和SD 75d/36f聚酯的假捻纤维通过空气缠结结合在一起,之后结合的纤维在 1000 T/M下进行捻转。将含有结合的合股纤维作为经纱,二醋酸酯纤维 (150d/33f, 1000 T)作为纬纱的斜纹织物(经纱密度为136纱/英寸, 纬 5 纱密度为103纱/英寸)在普通的工艺中冲洗并干燥。将含有纯碱(其用量为二醋酸酯纤维总重量的10-30重量%)的水溶液倾入印染机中,浸渍所述经冲洗的织物。以2°C/分的速度将染色浴从30°C加热到98°C, 10 然后在最高温度下处理30分钟,之后以2°C/分的速度冷却到30°C,然后排出水溶液。在印染机中,用淡水洗涤纤维以完成首次减重过程。取出少量织物,在维持于120°C的干燥器中干燥并称量。之后,在含有苛性钠(其量为首次减重织物总重量的10-40重量%)的水溶液中浸渍之后,通过在98°C下处理30分钟,在室温下用水洗涤除去残余的碱, 15 然后干燥而将经过首次减重的织物进行第二次减重过程。

为计算醋酸酯纤维部分的重量损失,测定织物在处理前后的干重并将其溶解于丙酮中。然后,测定剩余未溶解的聚酯部分的干重。

皂化条件、纤维素醋酸酯纤维的重量损失百分比列于下表5,与此同时,将这一实施例中得到的纤维的物理性能概括于下表6。从表5和 20 6的数据可以得出,首先用纯碱,其次用苛性钠皂化两次的样品C-2到C-4比只用苛性钠皂化一次的样品C-1具有更好的抗断强度。同样,首次皂化过程使用的纯碱的量越大,纤维的抗断强度越大。样品纤维 25 和人造丝纤维在重力、取向度、结晶度和用直接染料进行染色的性能方面也具有类似的结果。如同制备实施例I中一样,X射线衍射图表明纤维具有纤维素II和IV的复合晶体结构。

表5

样品	皂化条件和重量损失		
	第一次皂化	第二次皂化	重量损失(%)
C-1	-	NaOH 40%	40.1
C-2	纯碱10%	NaOH 30%	41.4
C-3	纯碱20%	NaOH 20%	41.0
C-4	纯碱30%	NaOH 10%	40.9

表6

样品	纤维素二醋酸酯纤维的物理性能					
	De	抗断强度 (gf/de)	断裂伸长率 (%)	比重 (gm/cm³)	Δn(x10³)	k/s值
C-1	106.2	1.50	50.2	1.4952	33.10	15.0
C-2	106.5	2.40	37.8	1.4999	35.70	12.7
C-3	105.1	2.05	40.5	1.4951	33.05	13.4
C-4	104.8	1.78	45.6	1.4949	32.91	13.6

5 制备实施例IV

 将由取代度为2.55的二醋酸酯纤维(结合的乙酸为56.9%)组成的平纹织物(经纱为75d/20d，纬纱为120d/33f，纬纱密度为75纱/英寸)洗涤并干燥。分别独立地加入含有浓度为2g/l的以下皂化促进剂之一的含有苛性钠（其用量为二醋酸酯纤维重量的40重量%）的水溶液：

10 NEORATE NCB（磷化合物，Korea Fine Chemicals Co.Ltd.）；KF NEORATE NA-40(Korea Fine Chemicals Co.Ltd.)，DYK-1125和DXY-10N(Iposya)，CASERIN PES，CASERIN PEL和CASERIN PEF(Meisei Kagaku Co.Ltd.)，SNOGEN PDS(Daeyoung Chemicals Co.Ltd.)，这些均是季铵盐。在如此得到的八个苛性钠水溶液中，浸渍经洗涤和干燥

15 的二纤维素醋酯纤维，然后重复与制备实施例I相同的过程。发现二纤维素醋酯纤维重量减少，其重量损失为40-42%。与皂化条件、纤维素醋酯纤维的重量损失百分比一起列于下表7。与制备实施例I相同，通过红外吸收光谱测定纤维的结构变化，也评价它们的物理性能并概括于下表8。从表8的数据可以看出，比起只用苛性钠处理的样品D-1来，

20 用添加了皂化促进剂的苛性钠溶液处理的样品D-2到D-9可得到更大的

抗断强度，样品纤维和人造丝纤维在重力、取向度、结晶度和用直接染料进行染色的性能方面也具有类似的结果。如同制备实施例I中一样，X射线衍射图表明纤维具有纤维素II和IV的复合晶体结构。

5

表7

样品	纤维素二醋酸酯纤维的皂化条件和重量损失	
	NaOH的量 (%)	重量损失 (%)
D-1	NaOH 40%	40.1
D-2	NaOH 40% +Neorate NCB 2g/l	41.2
D-3	NaOH 40% +Neorate NA-40 2g/l	41.0
D-4	NaOH 40% +DYK-1125 2g/l	40.9
D-5	NaOH 40% +DXY-10N 2g/l	41.2
D-6	NaOH 40% +CASERIN PES 2g/l	41.1
D-7	NaOH 40% +CASERIN PEL 2g/l	40.8
D-8	NaOH 40% +CASERIN PEF 2g/l	40.7
D-9	NaOH 40% Snogen PDS 2g/l	41.3

表8

样品	De	纤维素二醋酸酯纤维的物理性能				
		抗断强度 (gf/dc)	断裂伸长率 (%)	比重 (gm/cm ³)	结晶度(%)	$\Delta n(x10^3)$
D-1	52.9	1.50	36.4	1.4952	33.10	14.0
D-2	52.2	1.65	35.2	1.4997	35.59	14.2
D-3	52.5	1.69	35.0	1.4995	35.49	13.9
D-4	52.8	1.75	36.2	1.4996	35.53	14.1
D-5	52.1	1.73	36.1	1.4998	35.64	13.4
D-6	52.7	1.52	36.2	1.4997	35.59	12.8
D-7	52.9	1.51	35.0	1.4994	35.41	14.3
D-8	52.5	1.59	35.4	1.4992	35.31	12.9
D-9	52.4	1.82	35.8	1.4999	35.70	13.5

如上所述，本发明的人造丝纤维具有纤维素II和IV的复合晶体结构，并具有与适用于衣料的粘胶人造丝类似的特征。并且，本发明的方法简单，制造人造丝纤维的成本低，不产生环境污染。

上面已经用举例说明的方法描述了本发明，应当理解，所使用的

10

术语旨在描述本发明，而不是对其进行限制。根据以上教导可以对本发明做出许多修改和变化，因此，应当理解在所附权利要求范围内，本发明可以得到实施，除非另有说明。

图1

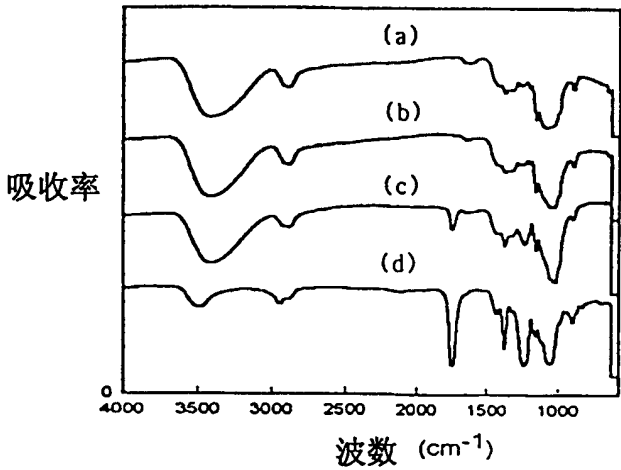


图2

