

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97197502.7

[45]授权公告日 2001 年 12 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1076406C

[22] 申请日 1997. 8. 6		CN1135242A	1996. 11. 5	D01F2/00
[21] 申请号 97197502. 7		DD218121A	1985. 1. 30	D01F
[30] 优先权		审查员 姚 文		
[32] 1996. 8. 27 [33] SE [31] 9603107 - 5		[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事		
[86] 国际申请 PCT/SE97/01326 1997. 8. 6		务所		
[87] 国际公布 WO98/09009 英 1998. 3. 5		代理人 刘金辉		
[85] 进入国家阶段日期 1999. 2. 26				
[73] 专利权人 阿克佐诺贝尔表面化学公司				
地址 瑞典斯泰农松德				
[72] 发明人 A · 卡塞尔 B · 拉滋奇维茨				
Z · 里万道斯基 B · 尼克拉丝采维茨				
P · 库尔宾斯基				
[56] 参考文献				
CN1060295	1996. 4. 15	C08B16/00		
CN1119030A	1996. 3. 20	D01F11/02		
		权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页		

[54]发明名称 使用线性合成聚合物改进由叔胺氧化物方法得到的纤维素异型体的性能

[57]摘要

本发明涉及使用分子量为 $5 \cdot 10^3 \sim 1 \cdot 10^7$ 的线性合成聚合物改进由纤维素在叔胺氧化物中溶解得到的纤维素异型体的强度、减少其纤化倾向和调整其吸水性能。该线性合成聚合物可以为聚烯烃、聚亚烷基二醇或聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯或其与其它单体的共聚物。

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

权利要求书

1. 一种制备具有改进的强度、伸长、吸水性能和降低的纤化的纤维素异型体的方法，所述方法包括将纤维素和基于纤维素重量为 0.2-20wt% 的线性合成聚合物在 70°C ~ 130°C 的温度下溶于叔胺氧化物中，该氧化物选择性地含有基于该叔胺氧化物量至多为 20% 的水，所述聚合物选自分子量为 5×10^3 ~ 1×10^7 的聚烯烃、分子量为 1×10^4 ~ 5×10^5 的聚亚烷基二醇和分子量为 5×10^3 ~ 1×10^7 的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与另一种单体的共聚物，由该溶液形成异型体，并将该异型体在至少一个除去叔胺氧化物的浴槽中进行凝结。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中线性合成聚合物是分子量为 1×10^4 ~ 1×10^6 的聚烯烃。

3. 根据权利要求 2 的方法，其中聚烯烃为分子量为 5×10^4 ~ 2×10^5 的聚乙烯。

4. 根据权利要求 1 的方法，其中聚亚烷基二醇的分子量为 3×10^4 ~ 2×10^5 。

5. 根据权利要求 1 的方法，其中线性合成聚合物选自聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与另一种单体的共聚物及其混合物且所述聚合物的分子量为 1×10^4 ~ 1×10^6 。

6. 根据权利要求 5 的方法，其中合成聚合物为一种丙烯酸与一种丙烯酰胺的共聚物。

7. 根据权利要求 1-6 中任何一项的方法，其中叔胺氧化物为 N-甲基吗啉-N-氧化物。

8. 一种从纤维素在叔胺氧化物中的溶液得到的纤维素异型体，其中所述溶液含有 a) 一种纤维素和 b) 基于纤维素重量为 0.2-20wt% 的线性合成聚合物，该线性合成聚合物选自重均分子量为 5×10^3 ~ 1×10^7 的聚烯烃、分子量为 1×10^4 ~ 5×10^5 的聚亚烷基二醇和分子量为 5×10^3 ~ 1×10^7 的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与另一种单

体的共聚物。

9. 根据权利要求 8 的异型体，其中线性合成聚合物为分子量为 $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ 的聚乙烯。

10. 根据权利要求 8 的异型体，其中线性合成聚合物为丙烯酸与丙烯酰胺的共聚物且该共聚物的分子量为 $4 \times 10^4 \sim 5 \times 10^5$ 。

11. 根据权利要求 8 的异型体，其中合成聚合物为分子量为 $3 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ 的聚乙二醇。

使用线性合成聚合物改进由叔胺氧化物方法 得到的纤维素异型体的性能

本发明涉及使用分子量为 $5 \cdot 10^3 \sim 1 \cdot 10^7$ 的线性合成聚合物改进由纤维素在叔胺氧化物中溶解得到的纤维素异型体的强度和伸长、减少其纤化及调整其吸水性能。该线性合成聚合物优选为聚乙烯、聚乙二醇、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与另一单体的共聚物。

用如下方法制备纤维素纤维和其它成型制品是众所周知的，即在选择性地含有少量水的叔胺氧化物如 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)中制备纤维素溶液，将纤维素溶液通过喷丝板进行挤出，并将在接有至少一个洗涤浴的水浴中形成的纤维进行凝结。可参看美国专利 3,447,939、3,447,956 和 4,211,574。在 AT 401,063B 中也建议将非水流体用于浴槽中。用于这些方法的纤维素的聚合度通常不低于 200，且优选不低于 400。根据上述体系从纤维素-NMMO 体系制备的纤维素纤维的抗张强度一般为约 15cN/特，断裂伸长率一般为约 4 ~ 8%。用作衣料的纤维素纤维的断裂伸长率必须明显更大才行，即抗张强度提高的同时断裂伸长率在 10% 以上。用 NMMO 体系制备的纤维素纤维的另一个不足之处是纤化倾向很高，在织物的表面易形成小球，即众知的起球现象。

另外，在专利公开 DD-A1-218,121 中观察到，如果在 NMMO 纤维素溶液中存在分子量为 1000 的聚乙二醇，则可减少喷丝板与凝结浴之间的气隙。美国专利 5,047,197 建议将分子量为约 1.1 百万 ~ 约 4.5 百万的聚乙二醇加入到溶在叔胺氧化物中的纤维素中，从而提高通过纺丝板的流速。WO 96/14451 公开使用聚亚烷基亚胺的衍生物来稳定通过胺-氧化物方法再生的纤维素得到的异型体，并且 WO 86/05526 公开了将许多聚合物加入到木质纤维素材料在叔胺氧化物中的溶液中的可能

性。因此，上述参考文献均没有提供对前述不足的解决方案。

美国专利 4,246,221 公开了一种 NMMO 方法，用于制备强度有了改进的纤维素纤维。但是，由于该纤维的湿纤化倾向，该纤维在纺织工业的应用明显受到限制。

因此本发明的目的之一是为了使纤维更为有用，如用于纺织品，从根本上改进通过叔胺氧化物方法制备的纤维素异型体的一般性能，如干强度、湿强度、伸长及减少其纤化。

本发明的另一个目的是能够调整和控制产品的吸水性能如保留量、吸水量和吸水速度。

根据本发明，已经发现在异型体中使用分子量为 $5 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^7$ ，优选为 $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^6$ 的线性合成聚合物实现了上述目的，所述异型体是通过如下过程制备的：将纤维素和合成聚合物在 $70^\circ\text{C} - 130^\circ\text{C}$ ，优选为 $80^\circ\text{C} - 120^\circ\text{C}$ 下溶在叔胺氧化物如 NMMO 中，其选择性地含有基于叔胺量至多为 20 % 的水，由溶液形成异型体，并将该异型体在至少一个除去叔胺氧化物的浴槽中进行凝结。异型体的形成用传统的方式进行，例如将溶液通过喷丝板挤出。除了聚合物外，用于由叔胺氧化物方法制备粘胶纤维和纤维素纤维的改性剂如阳离子、阴离子、非离子和两性表面活性剂、配合剂和如分子量低于 1,000 的聚乙二醇的加溶剂也可存在于聚合物的溶液中或凝结浴中。改性剂在溶液中的量一般为溶液重量的 0.2 - 5%，并且为溶液的 50 - 1,000ppm。在凝结浴中的流体一般为水溶液，但是其它流体如聚乙二醇也可以使用。

合成线性聚合物与纤维素的混合得到的复合产品有意想不到的正面效果。因此，新产品的纤化能力明显降低了，而抗张强度和断裂伸长率有了明显的提高。用于本发明的适宜合成聚合物为聚烯烃如聚乙烯、乙烯和丙烯的共聚物；聚亚烷基二醇如聚乙二醇、聚丙二醇和其中亚烷基为至少两种不同亚烷基的混合物的聚亚烷基二醇，其中亚烷基含有 2、3 或 4 个碳原子且优选含有 2 和 3 个碳原子；聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯以及丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与其与其它单体的共聚物如丙烯酸类与丙烯酰胺类的共聚物。

为了得到所需的性能,聚合物的重量及其结构必须使其在上述条件下能溶解。这里所述的溶解理解为所形成的液体的形式可以为真溶液、微乳液或均匀的乳液。不能直接溶于本发明的叔胺氧化物纤维素溶液的聚烯烃和其它共聚物必须在低于 130°C 下为液态形式。

聚烯烃优选为聚乙烯且分子量为 $1 \cdot 10^4 \sim 1 \cdot 10^5$ 。聚亚烷基二醇的分子量优选为 $1 \cdot 10^4 \sim 5 \cdot 10^5$, 最优选为 $3 \cdot 10^4 \sim 2 \cdot 10^5$ 。聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与其它单体的共聚物的分子量优选为 $1 \cdot 10^4 \sim 1 \cdot 10^6$, 最优选为 $4 \cdot 10^4 \sim 5 \cdot 10^5$ 。纤维素的分子量一般为 $5 \cdot 10^4 \sim 2 \cdot 10^5$, 优选为 $7 \cdot 10^4 \sim 1.5 \cdot 10^5$ 。

本发明还包括一种从纤维素在叔胺氧化物中的溶液得到的纤维素异型体,其特征在于其含有 a)一种纤维素和 b)基于纤维素重量为 $0.2 \sim 20\text{wt}\%$ 的线性合成聚合物,该线性合成聚合物选自分子量为 $5 \cdot 10^3 \sim 1 \cdot 10^7$ 的聚烯烃、分子量为 $3 \cdot 10^4 \sim 2 \cdot 10^5$ 的聚亚烷基二醇和分子量为 $5 \cdot 10^3 \sim 1 \cdot 10^7$ 的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯与另一种单体的共聚物。适宜的合成聚合物为分子量为 $5 \cdot 10^4 \sim 2 \cdot 10^5$ 的聚乙烯或分子量为 $4 \cdot 10^4 \sim 5 \cdot 10^5$ 的丙烯酸与丙烯酰胺的共聚物。适宜的聚亚烷基二醇为聚乙二醇。

通过下述实施例进一步说明本发明。

实施例 1

将 15 重量份的云杉纤维素(DP 700)与用量如表 1 所示的丙烯酸-丙烯酰胺共聚物(MW 120,000)一起溶解在 71.5 重量份 NMMO 和 13.5 重量份水中。在 115°C 下通过具有直径为 $160\mu\text{m}$ 的喷丝孔和长/径比为 4:1 的喷丝板将溶液进行挤出而形成纤维。喷丝板与凝结浴之间的距离为 20 毫米,且凝结浴的温度为 20°C 。以 45 米/分的卷取速度和 15-倍的总拉伸比进行该过程。纤维的线密度为 3 分特。将凝结的纤维用水彻底洗涤以除去残留的 NMMO 溶剂,然后干燥。测定它们的物理和机械性能,如强度、吸水性、水的保留量、伸长和纤化度。纤化度用 1993 年 Chemiefasern Textilind 第 43(95)卷第 876 页中所述的显微方法进行

测量。

所得的结果如下：

表 1

实施例	共聚物基于 纤维素的重量比 %	纤维性能				
		强度 cN/特	伸长率 %	纤化度	吸水率 %	保留率 %
1	-	16.5	4.2	6.0	14.4	86.8
2	1%	18.2	9.5	5.2	14.3	94.6
3	3%	20.7	9.2	4.1	14.4	96.6
4	5%	28.9	10.5	4.3	14.5	95.8

同现有技术中的纤维素纤维相比，含有少量共聚物的纤维素纤维的强度高、伸长率高且纤化程度降低。虽然不同纤维之间的吸水率大致一样，但是根据本发明的纤维的保留率有意想不到的提高。

实施例 2

除了共聚物用 3wt.% 或 5wt.% 的分子量为 53,000 的聚乙二醇替代外，重复实施例 1 所述的方法。测定所得到的纤维的许多物理和机械性能。所得结果示于如下。

表 2

实施例	聚乙二醇基 于纤维素的 重量比 %	纤维性能				
		强度 cN/特	伸长率 %	湿强度 cN/特	纤化度	保留率 %
1	3	23.2	11.4	17.4	4.3	98.3
2	5	24.0	11.1	19.4	3.8	120.6
3	-	16.5	4.2	14.2	6.0	86.8

上述结果清楚地表明合成聚合物的存在显著改进了性能如强度、伸长、纤化度。在减少纤化度方面的改进也是很重要的。而且，水的保留率有了提高，而它是与亲水性聚乙二醇聚合物的加入有关。

实施例 3

除了共聚物用分子量低、流动温度约为 100 ~ 105°C 的聚乙烯 (MW48,000) 替代外, 重复实施例 1 所述的方法。测定所得到的纤维的物理和机械性能。

所得结果示于如下。

表 3

实施例	聚乙烯基于纤维素的重量比 %	纤维性能			
		强度 cN/特	伸长率 %	纤化度	保留率 %
1	-	16.5	4.2	6.0	86.8
2	1	27.5	11.8	4.6	76.4
3	3	21.2	10.6	3.8	72.1
4	5	25.6	8.4	3.2	68.9

上述结果清楚地表明聚乙烯的存在对性能如强度、伸长和纤化度有明显的正面效果。而且, 水的保留率通过引入憎水性聚乙烯聚合物而降低。