[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
D01F 2/00
D06M 13/123

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 01814739.9

[45] 授权公告日 2005 年 7 月 20 日

[11] 授权公告号 CN 1211509C

[22] 申请日 2001.8.30 [21] 申请号 01814739.9
[30] 优先权
[32] 2000. 9. 2 [33] DE [31] 10043297.2
[86] 国际申请 PCT/DE2001/003334 2001.8.30
[87] 国际公布 WO2002/018682 德 2002.3.7
[85] 进入国家阶段日期 2003.2.26
[71] 专利权人 纺织和塑料研究协会图林根研究院
地址 德国鲁多尔施塔特
[72] 发明人 克里斯托夫·米歇尔斯
比吉特·科尚
审查员 鲁 鹏

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 武玉琴 顾红霞

权利要求书 2 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 生产纤维素纤维和纤维素长丝的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种通过采用含水氧化胺尤其是 N－甲基吗啉 N－氧化物作为溶剂的干喷湿挤工艺由纸浆生产性能改进的纤维素纤维或纤维素长丝的方法，该方法包括以下步骤 a)在高温下，在反应器中使纸浆和含水氧化胺分散，并且通过脱水和剪切使它们转变成在 85℃下具有 0.5－80 秒的张弛时间的均质溶液；b)将该溶液输送给至少一个纺丝模头进行成型；c)输送该溶液喷射流穿过非凝结介质同时进行进一步成型；和 d)使纤维素纱或纱线束沉淀，通过偏转元件使之与沉淀浴分离，并且在多阶段后处理中进行洗涤、柔软和柔顺处理、干燥和任选地交联。 在步骤 a)中，生产出具有其聚合古克瑟姆程度≥450 的纤维素的溶液，在步骤 b)和 c)中以应变率(I)使所述溶液成型。 在步骤 d)中的整理液还可含有交联剂。

ISSN1008-4274

知识产权出版社出版

1. 一种通过采用含水氧化胺尤其是 N-甲基吗啉 N-氧化物的干喷湿挤工艺由纸浆生产纤维素纤维或长丝的方法，该方法包括以下步骤：

a)在升温条件下，在混合/捏合反应器中使纸浆和含水氧化胺分散，并且通过脱水和剪切使它们转变成具有 0.5-80 秒张弛时间的均质溶液；

b)将该溶液输送给至少一个纺丝模头，并且在纺丝毛细孔中以伸长率 $\dot{\varepsilon}_D$ 进行成型；

c)输送上述成型溶液穿过非凝结介质同时以伸长率 $\dot{\varepsilon}_a$ 进行进一步成型；

d)使纤维素长丝或长丝片在凝固浴中凝结，通过位于导丝辊上面的偏转装置使之与凝固浴分离，并且在多阶段后处理设备中以纤维或长丝形式进行洗涤、可选择地进行漂白、整理、干燥、可选择地交联，和随后将这些长丝单独缠绕成纱或者汇集成丝束并切成短纤维，

该方法包括在步骤 a)中生产出具有古克瑟姆 DP≥450 的纤维素的溶液，和在步骤 b)和 c)中以下面的伸长率使该溶液成型：

$$\dot{\varepsilon}_{D,a} = \sqrt{\dot{\varepsilon}_D \cdot \dot{\varepsilon}_a} \leq 160[s^{-1}]$$

并且在步骤 d)中的整理液可选择地还包含有交联剂。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其中在模头料道中的伸长率满足以下关系：

$$\dot{\varepsilon}_D = 19.1 \cdot 10^{-5} \frac{T_{10} \cdot v_a}{\rho_L \cdot c_{Cell} \cdot D_E^2 \cdot l} \cdot e^{\left[\ln\left(\frac{D_E}{D_A}\right)-1\right]}$$

其中 T_{10} 为纤维/长丝的细度(dtex)，v_a 为拉出速度(m/min)，ρ_L 为纺丝液密度(g/cm^3)。C_{cell} 为该纺丝液的纤维素浓度(%)，1 为模头料道的长度(cm)，以及 D_E 和 D_A 分别为纺丝毛细孔的入口和出口的直径。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其中在纺丝毛细孔出口和凝固浴

入口之间的伸长率满足以下关系：

$$\dot{\varepsilon}_a = 19.1 \cdot 10^{-5} \frac{T_{10} \cdot v_a}{\rho_L \cdot c_{Cell} \cdot D_A^2 \cdot a} \cdot e^{\ln SV - 1}$$

其中 a 为拉伸通道的长度(cm)，SV 为纺丝拉伸比，即拉出速度与挤出速度的比值。

4. 如权利要求 1-3 中任一项所述的方法，其中所述伸长率 $\dot{\varepsilon}_{D,a}$ 对于纺纤维而言在 4-40s^{-1} 范围内。

5. 如权利要求 1-3 中任一项所述的方法，其中所述伸长率 $\dot{\varepsilon}_{D,a}$ 对纺长丝纱而言在 40-120s^{-1} 范围内。

6. 如权利要求 1-3 中任一项所述的方法，其中所述整理液还含有二醛类型的双官能或多官能交联剂，并且其 PH 值≤9。

7. 如权利要求 1-3 中任一项所述的方法，其中所述交联剂为乙二醛和亚硫酸氢钠的加成物。

8. 如权利要求 1-3 中任一项所述的方法，其中所述后处理液通过由喷嘴和高频运行的薄膜活塞泵构成的计量单元以细微分散的雾喷洒在长丝片上，并且通过一对辊将任意过量的水分挤掉。

9. 如权利要求 1-3 中任一项所述的方法，其中通过由一个或多个精确的泵和计量针组成的单元来施加所述交联剂或包含交联剂的整理剂。

10. 如权利要求 6 所述的方法，其中所述二醛类型的双官能或多官能交联剂为乙二醛和/或其衍生物。

生产纤维素纤维和纤维素长丝的方法

技术领域

本发明涉及一种由纸浆通过采用含水氧化胺尤其是 N-甲基吗啉 N-氧化物作为溶剂的干喷湿挤工艺生产性能改进的纤维素纤维或纤维素长丝的方法，该方法包括以下步骤：a)在高温下，在反应器中使纸浆和含水氧化胺分散，并且通过脱水和剪切(shearing)使它们转变成在 85°C 下具有 1000-8000Pas 的零剪切粘度和 0.5-80 秒的张弛时间的均质溶液；b)将该溶液输送给至少一个纺丝模头并且进行成型；c)输送该溶液喷射穿过非凝结介质同时进行进一步成型；和 d)使纤维素长丝或长丝片在纺丝浴中凝结，通过偏转元件使之与纺丝浴分离，并且在多阶段后处理中进行冲洗、整理、干燥和任选地进行交联。

背景技术

美国专利 4246221 和 4416698 披露了将纤维素溶解在含水氧化胺中，在纺丝毛细孔中进行低剪切成型，使该溶液射流在大气隙中扩展，通过装有含水氧化胺的纺丝浴使该纤维素凝结，并且通过导丝辊拉出这些纤维素长丝。

美国专利 5417909 披露这样一种方法，其中在中等或高剪切下使溶液在纺丝毛细孔中成型，使这些溶液喷射流在短气隙中扩展，使纤维素凝结，然后通过纺丝漏斗收集这些长丝或长丝片同时进行输送。

EP0430926、EP0494852、EP0756025 和 WO94/28210 披露某些模头，这些模头在纺丝毛细孔的几何形状和布置上不同。WO96/20300 涉及两个纺丝毛细孔之间的距离以及在纺丝浴中纺丝毛细孔和偏转元件之间的路径。

EP0584318、EP0671492、EP0795052、WO94/28218 和 WO96/21758 披露了采用含水量不同的空气在喷丝头和凝固浴之间的间隙中处理长丝片的多种方法。

EP0659219 披露了通过使包括喷丝头孔直径、纺丝液流量、线性密度、气隙长度和骤冷空气的含水量的经验表达式保持在不超过 10 的数值上来生产纤化倾向降低的纤维素纤维的方法。EP0731856 提出通过在骤冷空气中包含脂肪醇来实现纤化倾向的降低，而 EP0853146 提出通过在两个或多个阶段中进行凝结来实现纤化倾向的降低。

还知道的是，通过某些后处理工艺来改变纤维结构和性能，例如 EP0783602、EP0796358 采用交联剂进行处理，WO97/45574 使用 10-18% 的苛性钠，或者 WO97/25462 在至少一个冲洗浴中使用链烷醇、链烷二醇、链烷三醇进行处理。作为后处理一部分的化学交联，以及在耐湿磨性方面产生理想的提高，会导致这些纤维出现不同的脆变，因为这些纤维的钩接强度和断裂伸长率显著减小。

由静态地看，上述方法都不把溶纤（lyocell）工艺中产生纤维成型步骤作为一个单元，并且试图通过对各个步骤例如喷丝头几何形状、气隙中的气氛、凝固浴设计和/或后处理进行改进来影响纤维结构和纤维特性。

发明内容

本发明的一个目的在于提供一种具有改进的纤维成型操作的方法，该方法在一个等式中捕获所有与纤维成型相关的参数，因此能够根据纤维素浓度、摩尔量和摩尔量分布来受控地调节纤维/长丝特性。根据本发明纺出的纤维可进行随后的交联而不会明显的脆化。

人们发现，在溶纤工艺中用非常粘弹性的纤维素溶液进行的纤维

成型可以被理解为一种两步式拉伸变形，其中在第一步中发生的拉伸变形在模头料道的压力作用下进行 ，并且在第二步中在气隙中的轴向拉伸应力作用下进行。压力ΔP 由下列等式给出:

$$\Delta P = \eta_D \cdot \dot{\varepsilon}_D \qquad \text{其中 } \dot{\varepsilon}_D = 19.1 \cdot 10^{-5} \frac{T_{10} \cdot v_a}{\rho_L \cdot c_{Cell} \cdot D_E^2 \cdot l} \cdot e^{\ln\left(\frac{D_E}{D_A}\right)-1}$$

并且拉伸应力σ_D由下式给出:

$$\Delta \sigma_D = \eta_D \cdot \dot{\varepsilon}_a \qquad \text{其中 } \dot{\varepsilon}_a = 19.1 \cdot 10^{-5} \frac{T_{10} \cdot v_a}{\rho_L \cdot c_{Cell} \cdot D_A^2 \cdot a} \cdot e^{\ln SV-1}$$

这里，η_D 为伸长粘度(单位 Pas)，$\dot{\varepsilon}$为伸长率(s^{-1})，T_{10} 为所要纺成的纤维的细度(dtex)，v_a 为引出速度(m/min)，ρ_L 为溶液密度(g/cm^3)。C_{cell} 为纺丝溶液的纤维素浓度(%)，D_E 为入口直径，而 D_A 为纺丝毛细孔的出口直径(cm)，l 为纺丝毛细孔的长度(cm)，a 为气隙的长度(cm)，而 SV 为气隙中的纺丝拉伸比，即拉出速度与挤出速度的比值。

对于任意一种纺丝溶液而言，其伸长粘度由纤维素浓度、摩尔质量和摩尔质量分布所限定，并且只随着温度和伸长率变化。整个操作的伸长率由下式给出

$$\dot{\varepsilon}_{D,a} = \sqrt{\dot{\varepsilon}_D \cdot \dot{\varepsilon}_a} = 19.1 \cdot 10^{-5} \frac{T_{10} \cdot v_a}{\rho_L \cdot c_{Cell} \cdot D_E \cdot D_a} \cdot \sqrt{\frac{e^{\ln\left(\frac{D_E}{D_A}\right)^2-1} \cdot e^{\ln\left(\frac{v_a}{v_s}\right)-1}}{l \cdot a}}$$

并且包含所有，尤其是包括了纤维成形动力学的所有与工艺相关的参数。零剪切粘度和零应力粘度通过 Trouton 等式直接相关：

$$\eta^0_{D(\dot{\varepsilon}\to 0)} = 3\eta^0_{\dot{\gamma}\to 0}$$

纤维素溶液在 85℃下的零剪切粘度在纺丝成长丝时优选为 1000-8000Pas，而在纺丝成短纤维时优选为 5000-40000Pas。粘度范围的宽度取决于以下事实，可试验确定的纤维素溶液的零剪切粘度不仅取决于它们的摩尔质量和浓度而且还取决于它们的溶解程度，并且在溶解完全时即在经过长时间溶解之后只能获得最小的端值。商用纺丝溶液

在纺丝步骤中经常为不完全溶解的状态，并且似乎在零剪切粘度或摩尔质量上具有更高的数值(参考 Michels Ch.和 Meister F.的“Das Papier” 51(1997)4 p.161-165 以及 Michels Ch.和 Kosan B.的“Chemical Fibers Intern.” 50(200)12 p.556-561)。

现在已经发现，在伸长率和通过纤维和长丝的钩接强度和断裂伸长测量出的“纤维结构的品质”之间存在函数关系。通过含有 11.2%的纤维素(古克瑟姆（cuoxam）DP 为 507-527，多分散性μ_η=5.9)的 3 纤维素溶液进行纺丝可获得纤维试样的钩接强度和断裂伸长分别相对于伸长率的曲线图。25 纤维试样的断裂强度在 41.1±1.9cN/tex 下相对稳定，并且双折射变量较低。换句话说，即使纺丝拉伸比可以在 7-32 的数值间变化，纤维试样的取向程度也在同一数量级。这也解释了为什么在纤维的工作性能(断裂强度和断裂伸长的乘积(J/g))和伸长率之间可能存在关系，虽然这并不明显。

在根据本发明的工艺的一个优选实施方案中，纤维以大约为 15-40[l/s]的伸长率进行纺丝，并且在干燥之前的最后阶段中用同时包含整理剂、交联剂和交联催化剂的溶液对这些纤维进行处理。在干燥和交联之后得到的纤维具有显著提高的耐湿磨性，并且在其它纤维参数方面的变化很小。所述整理液还含有二醛类型的双官能或多官能交联剂，优选为乙二醛和/或其衍生物，并且其 PH 值≤9。

根据本发明的工艺的另一个实施方案，本发明的方法包括以下步骤：以 60-100[l/s]的伸长率纺出长丝纱；通过多阶段洗涤来除去氧化胺；由第一对加热辊干燥至含水量>80%；使用压缩空气垫活塞薄膜泵和喷嘴将规定量的整理剂和交联剂的混合物施用到长丝片上；在第二加热辊上进行干燥和交联。所得到的长丝纱具有显著提高的耐湿磨性。

在文献[Mieck K.P.；Langner H.；Nechwatal A.,“Melliand

Textilberichte”，74(1993), p.945；“Lenzinger Berichte”，74(1994), p.61-68；以及 Mieck K.P.；Nicolai A；Nechwatal A.；“Lenzinger Berichte”，76(1997), p.103]中详细披露了用于确定湿耐磨性的方法。测定在覆盖有纤维素布的规定几何形状的辊上进行，测量在规定张力作用下直到润湿的纤维被磨破所需要的摩擦循环次数，以测量出其耐湿磨性。根据它们的摩尔质量和取向，溶纤纤维的耐湿磨性为 10-50 次摩擦循环。所提到的文献还表明，当纤维测试给出了≥340 摩擦循环时耐湿磨性就足够了。

具体实施方式

下面，将参照实施例对本发明作更详细地描述。

[实施例]

实施例 1

将 465g 活性且稳定的云杉亚硫酸酯浆粕(含水量为质量的 55%；稳定剂为质量的 0.05%；古克瑟姆 DP 490；多分散性μ_η=5.7)分散在 2530g 含水量为 40%的 N-甲基吗啡啉 N-氧化物(NMMO)中，并且通过加热、剪切和蒸发除去 995g 水而转变成其零剪切粘度为 5950Pas、松弛时间为 4.2s 和过滤值(filter value)为 56 的均质溶液。该溶液由 12.8%质量的纤维素、75.9%质量的 NMMO 和 11.3%质量的水构成。

在中试装置上进行纺丝，这使其不仅能够生产出短纤维而且可以生产出长丝纱。在本实施例中，在以下设定条件下生产出纤维：

纤维细度为 1.10dtex

泵送速率为每分钟 1.11ml 溶液(密度为 1.18g/cm^3)

纺丝温度 85℃

喷丝头(56 孔纺丝毛细孔；D_E＝228μm；D_A＝150μm；l＝0.05cm)

气隙(a＝7.0cm；用空气进行线性骤冷－在长丝以与长丝运动方向成大约 80°进入凝固浴上方 1.0cm 的位置，大约为 10 升/分钟)

挤出速度：1.12 米/分钟

拉出速度 30.2 米/分钟

计算出的伸长率：$6.02s^{-1}$

将该长丝片冲洗、切成 50mm 的短纤维、整理并干燥。测试显示以下纤维参数：

参数/试验	(A)
细度 dtex	1.10
韧度条件 cN/tex	45.6
湿韧度 cN/tex	38.2
相对韧度比 %	83.8
拉伸条件 %	**17.1**
湿拉伸 %	14.8
钩接强度 cN/tex	**26.1**
相对钩接强度比 %	57.3
耐湿磨性	**31**

实施例 2

用酶对 265g 的 98%桉树和 2%棉短绒浆粕的浆粕混合物进行预处理，挤出水分至 50wt%的含水量，将它分散在 2593g 含水量为 25%质量的 NMMO 中，并且通过加热、剪切和蒸发除去 623g 水使它转变成一均质溶液，该溶液在 85℃下具有 4108Pas 的零剪切粘度以及 4.9 秒的松弛时间。颗粒分析给出的过滤值为 90。溶液的组成为 10.6%质量的纤维素、77.8%质量的 NMMO 以及 11.6%质量的水。该溶液的纤维素混合物其古克瑟姆 DP 为 543，并且其多分散性为 6.05。

在 80℃的主体温度下，通过具有 30 个纺丝毛细孔(D_E=221μm; D_A=140μm; l=0.05cm)的模头，利用纺丝拉伸比为 16.4 和拉出速度为 72.8 米/分钟的气隙将该溶液(密度为 1.16g/cm^3)纺丝成 1.12dtex 的纤维，所得到的伸长率为 $19.2s^{-1}$。对该纤维进行洗涤、整理并且在 125

℃下进行干燥(A)。同时，在第二个试验系列中，整理液还含有 5g/l 的乙二醛和 0.5g/l 的氯化镁(PH 值为 6.7)。首先通过对已经预先干燥至含水量>80%的纤维喷涂(B)，然后通过一对辊进行浸渍和挤干(C)。

纤维试验显示以下数值：

参数/试验	(A)	(B)	(C)
细度 dtex	1.12	1.13	1.13
韧度条件 cN/tex	42.1	40.8	42.1
湿韧度 cN/tex	34.0	33.1	35.5
相对韧度比 %	80.8	81.1	84.3
拉伸条件 %	**14.5**	**13.6**	**12.3**
湿拉伸 %	14.4	12.8	12.6
钩接强度 cN/tex	**18.6**	**14.3**	**11.2**
相对钩接强度比 %	44.2	35.0	26.6
耐湿磨性	**22**	**373**	**625**

实施例 3

将 300g 桉树浆粕(经过用酶进行预处理，并被挤干至 45wt%的含水量)分散在 2726g 含水量为 30%质量的 NMMO 中，并且通过加热、剪切和蒸发除去 772g 水使它转变成均质溶液（密度 1.178g/cm^3），该溶液在 85℃下具有 5081Pas 的零剪切粘度以及 6.0 秒的松弛时间。颗粒分析给出的过滤值为 76。溶液的组成为 12.0%质量的纤维素(其古克瑟姆 DP 为 508，多分散性为 5.9)、76.3%质量的 NMMO 以及 11.7%质量的水。

在 85℃的主体温度下，通过具有 30 个纺丝毛细孔(D_E=225μm；D_A=90μm；l=0.05cm)的模头，利用纺丝拉伸比为 10.3 和拉出速度为 32.2 米/分钟的气隙(a=2.0cm)将该溶液纺丝成 1.09dtex 纤维。计算出的伸长率为 19.2s^{-1}。对该纤维进行洗涤、整理并且在 125℃下进行干燥(A)。同时，在第二个试验系列中，整理液还含有 7.5g/l 的乙二醛和亚硫酸

氢钠的加成物(B)。

参数/试验	(A)	(B)
细度 dtex	1.09	1.10
韧度条件 cN/tex	39.1	38.8
湿韧度(wet) cN/tex	30.9	31.1
相对韧度比 %	79.0	80.1
拉伸条件 %	**14.8**	**13.0**
湿拉伸 %	14.3	12.8
钩接强度 cN/tex	**17.9**	**13.3**
相对钩接强度比 %	45.8	34.3
耐湿磨性	**28**	**568**

实施例 4

与实施例 2 类似地制备出该溶液(含有 10.6%纤维素；在 85℃下的密度为 1.16g/cm^3)；采用以下参数在 84℃的主体温度下对该溶液进行纺丝：

纺丝头：D_E=221μm；D_A=140μm；l=0.05cm；58 根纺丝毛细孔

气隙 6.0cm(用与长丝运动方向垂直的速度为 11.5 升/分钟的气流在进入纺丝浴的入口前面大约 1cm 处对长丝片进行线性骤冷)

挤出速度：18.5 米/分钟

拉出速度：302 米/分钟

伸长率：83.7s^{-1}

在卷绕成 75dtex58 长丝纱(A)之前将这些长丝进行洗涤、预干燥、整理和干燥。通过精确泵和“手指”（fingers）进行整理。在同时进行的试验中，整理剂还含有 10g/l 的 Arkofix(Hoechst AG 的商品)以及 1g/l 的硫酸镁(B)。

不仅对长丝纱(a,b)，而且还在切成短纤维如纤维 A,B 之后通过标

准方法进行试验。

参数/试验	(A)	(B)
细度 dtex	1.29 75.0	1.30 75.2
韧度条件 cN/tex	**45.9** **44.6**	**44.3** **43.9**
湿韧度(wet) cN/tex	36.9	35.1
相对韧度比 %	80.4	79.2
拉伸条件 %	12.9 7.9[1)]	11.0 6.3[1)]
湿拉伸 %	12.3	11.8
钩接强度 cN/tex	**12.8**	**10.6**
相对钩接强度比 %	27.9	23.9
打结强度	26.4	21.6
耐湿磨性	**26**	**468**

1)由于试验方法而存在小的差异(长丝：采用 100cm 的夹持长度测试的束；纤维：采用 1cm 的夹持长度测试的单纤维)。