



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95190033.1

[51]Int.Cl⁶

C08L 1/10

[43]公开日 1996年5月8日

[22]申请日 95.1.24

[30]优先权

[32]94.1.26 [33]FR[31]94/01098

[86]国际申请 PCT/CH95/00014 95.1.24

[87]国际公布 WO95/20629 法 95.8.3

[85]进入国家阶段日期 95.9.15

[71]申请人 米什兰研究和技术股份公司

地址 瑞士格朗日-帕科特

[72]发明人 里玛·休斯顿 菲利浦·埃斯纳尔特
让-保罗·梅拉尔弟

[74]专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
代理人 刘国平

D01F 2/00 D01F 2/28

C08J 5/18 B60C 9/00

权利要求书 3 页 说明书 27 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 能形成弹性的热可逆凝胶的含有纤维素
甲酸酯的组合物

[57]摘要

一种含有甲酸纤维素和溶剂体系的组合物，在至少等于 T_f 的温度下组合物是溶液，在明显低于 T_f 的温度下，组合物是一种弹性的热可逆凝胶。通过这种组合物的转换制备再生纤维素制品的方法。凝胶纺丝以获得纤维或薄膜。特别是具有良好抗原纤化性能的再生纤维素纤维，所述纤维可以是单丝纤维。这些纤维或薄膜可以在织物上应用，或在工业上使用，例如，用于增强其它制品，特别是轮胎。

权 利 要 求 书

1. 一种包括纤维素衍生物的组合物，其特征在于：
a) 它包括纤维素甲酸酯和称为“溶剂体系”的体系，该体系能溶解所述甲酸酯；
b) ——在至少等于 T_f 的温度下，该组合物是溶液；
——在明显低于 T_f 的温度下，该组合物是弹性的热可逆凝胶。

2. 根据权利要求1 的组合物，其特征在于所述溶剂体系由至少一种对纤维素甲酸酯是非质子传递溶剂的组分 (I) 和至少一种对纤维素甲酸酯是非溶剂的组分 (II) 所形成的，所述非溶剂的量或所述非溶剂的总量至少等于溶剂体系总重量的10 wt %，最多等于溶剂体系总重量的40 wt %。

3. 根据权利要求2 的组合物，其特征在于：
——非质子传递溶剂组分选自包括烷基亚砷、内酰胺、无环酰胺和在氮原子上有甲基取代的脲的环式衍生物的组 (I)，其中内酰胺和无环酰胺可以是取代的或未取代的；
——非溶剂组分选自包括水和醇的组 (II)。

4. 根据权利要求3 的组合物，其特征在于非质子传递溶剂是二甲亚砷。

5. 根据权利要求3 的组合物，其特征在于组 (II) 的醇是乙二醇、丙二醇和甘油。

6. 根据权利要求1 -5 的任何一项的组合物，其特征在于纤维素甲酸酯的浓度至少等于4 wt %。

7. 根据权利要求1 -6 的任何一项的组合物，其特征在于纤维素被甲酸酯基取代的取代度至少等于25

%。

8. 根据权利要求1 - 7 的任何一项的组合物, 其特征在于该甲酸酯中纤维素的聚合度至少等于200。

9. 根据权利要求6 - 8 的任何一项的组合物, 其特征在于纤维素甲酸酯的浓度至少等于8 wt %。

10. 根据权利要求7 - 9 的任何一项的组合物, 其特征在于纤维素被甲酸酯基取代的取代度至少等于30 %。

11. 根据权利要求8 - 10 的任何一项的组合物, 其特征在于在该甲酸酯中纤维素的聚合度至少等于500。

12. 根据权利要求2 - 11 的任何一项的组合物, 其特征在于在溶剂体系中组分 (II) 的相对量至少等于15 wt %。

13. 根据权利要求12 的组合物, 其特征在于在溶剂体系中组分 (II) 的相对量至少等于20 wt %。

14. 根据权利要求1 - 13 的任何一项的组合物, 其特征在于 T_f 大于50 °C。

15. 一种制备再生纤维素制品的方法, 其特征在于下述几点:

a) 将根据权利要求1 - 14 的任何一项的组合物转变成具有所需制品形状的液体目标物, 其温度是该组合物在此温度下为溶液;

b) 使所述液体目标物在明显低于 T_f 的温度的凝胶介质中通过快速冷却该液体目标物的热骤冷得到弹性的热可逆凝胶;

c) 洗涤所述凝胶形式的制品除去所有或大部分溶剂体系;

- d) 再生该制品的纤维素;
- e) 洗涤并干燥再生后的制品。

16. 根据权利要求15的方法, 其特征在于胶凝介质的温度低于 -10°C 。

17. 根据权利要求15或16的方法, 其特征在于在步骤(a)中组合物转化成具有纤维或薄膜形状的液体目标物。

18. 根据权利要求17的方法, 其特征在于它是一种按所谓的“干喷湿”技术的纺丝方法。

19. 根据权利要求18的方法, 其特征在于胶凝介质是与溶剂体系不混溶或准不混溶的液体。

20. 根据权利要求15-19的任何一项方法获得的再生纤维素制品。

21. 根据权利要求20的制品, 其特征在于它是纤维或薄膜。

22. 一种含有至少一根长丝的再生纤维素纤维, 其特征在于它有如下性质:

a) 以 DS_f 表示的纤维素的甲酸酯基取代度, 用%表示, 满足如下关系: $0 < DS_f < 5$;

b) 该长丝在其横截面上具有从周边至中心基本上是连续的形态;

c) 该长丝不原纤化, 或基本上不会原纤化;

d) 该纤维的起始模量至少等于 500cN/tex , 致断伸长至少等于5%, 其韧度至少等于 15cN/tex 。

23. 根据权利要求22的纤维, 其特征在于它是单丝纤维, 其直径大于 $40\mu\text{m}$, 其纤度大于 2.0tex 。

能形成弹性的热可逆凝胶的含有
纤维素甲酸酯的组合物

本发明涉及获得再生纤维素制品，特别是纤维或薄膜的组合物，还涉及获得这些制品的方法以及纤维素纤维本身。

湿法生产粘胶和嫫索 (r a y o n) 纤维为人们所知已很长时间了，在该方法中纤维在凝集浴 (c o a g u t a t i o n b a t h) 中的成形是通过由电解质溶液的脱水作用及溶剂提取所导致凝集完成的 (参看如 “C e l l u l o s e C h e m i s t r y a n d i s t A p p l i c a t i o n s ” , E d . T . P . N e v e l l 和 S . H . Z e r o n i a n , E l l i s H o r w o o d L i m i t e d , 1 9 8 5 年, 第18章; 及 “P h y s i c s a n d C h e m i s t r y o f C e l l u l o s e F i b e r s ” , P . H . H e r m a n s , E l s e v i e r , 1 9 4 9 , 第三部分)。这一方法使用了一系列的复杂的步骤，其特点是在污染方面十分明显。

已经提出了各种以补救这一污染缺陷为目的的方法，这些在下面进行概述。

已提出的方法是：例如在US -A -4 4 1 6 6 9 8 、 US -A -4 7 3 4 2 3 9 和DD2 9 8 6 5 3 中所描述的，将纤维素直接溶解在叔胺N - 氧化物中，特别是N - 甲基吗啉N - 氧化物中。这些溶剂的性质是容易分解，形成能引起爆炸和导致纤维素降解的过氧化物。

而且，由该方法得到的纤维表现出明显的原纤化趋势。

已经知道，纤维素纤维可以通过将纤维素溶解在N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)和LiCl的混合物中来制备，正如US-A-4302252和EP-A-178293中所描述的一样。但是这一方法需要预先活化纤维素。

JP-A-60/199912和JP-A-60/209006描述了使用在有机溶剂中的纤维素溶液生产纤维的方法，所述有机溶剂含有卤代四烷基铵化合物。该方法不允许溶解的纤维素重量浓度超过6%。

WO-A-85/05115及其同族专利EP-B-179822和US-A-4839113描述了由在甲酸和99%晶状磷酸中的纤维素甲酸酯(celulose formate)的各向异性溶液生产纤维素甲酸酯纤维的方法，这些纤维能再生。这种获得纤维的方法是无污染的，如此获得的再生纤维素纤维的特点是机械性能高；特别是起始模量和韧度(tenacity)高。然而，通过这种方式得到的纤维具有十分有序的结构和特殊的形态，它反映了起始溶液的各向异性特点，这使得这些纤维不适宜用于织物。

WO-A-94/17136描述了一种再生纤维素纤维，它是通过甲酸纤维素在适当溶剂中的各向同性溶液获得的。该专利申请中所描述的方法是无污染的，而且因为它能获得被称之为“纺织”纤维(粘胶型)外还能获得“专业”纤维(螺索型)，所以是十分柔韧的。与WO-A-85/05115中描述的纤维相比，所获得的纤维的特点特别是其结构较为无序，从形态上看在逆转方向上表现出较大的连续性。然而其致断伸长值

在大多情况下是中等的，在某些应用，尤其是在纺织应用上可能有麻烦。

发明的具体目的是通过提出一种包含纤维素衍生物的组合物，一种用所述组合物获得再生纤维素制品，尤其是纤维或薄膜的方法，以及一种再生纤维素纤维来弥补上述缺点或限制这些缺点。

一种按本发明的组合物，其特征在于：

a) 它含有纤维素甲酸酯和一个能溶解所述甲酸酯的称之为“溶剂体系”的体系；

b) ——在至少等于 T_f 的温度下该组合物是溶液；

——在明显低于 T_f 的温度下该组合物是弹性热可逆凝胶。

按本发明制备再生纤维素制品的方法，其特征在于：

a) 在该组合物是溶液的温度下，将上面限定的组合物转变为具有所要求的制品形状的液体目标物；

b) 通过所述溶液在胶凝介质中的快速冷却使所述液体目标物经受热骤冷，获得弹性热可逆凝胶，骤冷温度明显低于 T_f ；

c) 洗涤所述凝胶形式的制品，去除全部或大部分溶剂体系；

d) 再生制品的纤维素；

c) 洗涤和干燥如此再生的制品。

按本发明的方法特别用来获得纤维或薄膜，它是通过转变该组合物，尤其是在上述步骤a) 中挤出该组合物成为具有纤维或薄膜形状的液体目标物来完成的。

至少由一根长丝 (f i l a m e n t) 组成的本发明的再生纤维素纤维的特征在于它具有如下性质：

a) 纤维素的甲酸酯基团取代度，用 DS_f 表示，

以%表达, 满足如下关系: $0 < DS_r < 5$;

b) 从长丝的横截面的形态看, 从周边至中心基本上是连续的;

c) 该长丝不原纤化, 或几乎不原纤化;

d) 该纤维的起始模量至少等于 500 cN/tex , 致断伸长至少等于 5%, 其韧度至少等于 15 cN/tex 。

特别地, 本发明的纤维是单丝纤维, 其直径大于 $40 \mu\text{m}$, 其纤度大于 2.0 tex 。

本发明还涉及按本发明方法获得的再生纤维素制品, 尤其是纤维和薄膜, 以及含有本发明的至少一根纤维和/或一层薄膜的组件, 所述组件可以是缆 (cables), 例如单丝缆 (monofilament cable), 合股线, 或复丝纤维, 其中所述的制品或组件可以如杂化或复合, 也就是说包含不同性质的, 也可以是不按本发明的部件。

本发明的制品和/或组件特别地可用在包装物上 (如食品包装物)、纺织工业上, 也可以用作工业增强材料, 如用来增强由橡胶或塑料材料做成的制品, 特别是带、管和轮胎, 本发明也涉及这些增强的制品。

该溶剂体系优选由至少一种对于纤维素甲酸酯来说是非质子传递溶剂的组分 (I) 和至少一种对纤维素甲酸酯来说是非溶剂的组分 (II) 形成, 所述非溶剂的量, 或者说所述非溶剂的总量至少等于溶剂体系总重量的 10%, 最多等于溶剂体系总重量的 40%。

有利的是:

——非质子传递溶剂选自组 (I), 它包括烷基亚砷、内酰胺、无环酰胺、在氮原子上有甲基取代的脲的

环式衍生物，其中所述内酰胺和无环胺可以是取代的或未取代的；

——非溶剂组分选自组（II），它包括水和醇。

组（I）的化合物的例子包括 γ -吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、N-乙基吡咯烷酮、二甲基亚砷、四亚甲基亚砷、N，N-二甲基甲酰胺、N，N-二甲基乙酰胺、N-甲酰基吗啉、N-甲酰基吡咯烷、 ϵ -己内酰胺、N-甲基己内酰胺、N-甲基戊内酰胺、N-甲基甲酰胺、1，3-二甲基-2-咪唑啉酮、1，3-二甲基-3，4，5，6-四氢-2-嘧啶酮。二甲亚砷是优选的。

组（II）中的醇可以是单官能团或多官能团的（包括至少两个官能团），优选在其主链上有2-7个碳原子，甘油、乙二醇和丙二醇是优选的。

辅以下面的非限制性实施例及描述使用本发明组合物获得的凝胶的力——伸长率曲线的唯一附图，本发明能更容易理解。

I、所用的测定和试验

1、对起始纤维素甲酸酯的测定

1.1、起始纤维素甲酸酯形式的纤维素的聚合度

这些纤维素衍生物的纤维素是通过与当量氢氧化钠一起回流处理来再生的，所得到的纤维素用水洗涤并干燥，其聚合度（用DP表示）按如下方法测定：

按瑞士标准S N V 1 9 5 5 9 8（1970年）测定纤维素材料的固有粘度，但其浓度在0.5-0.05 g / dl 之间变化，固有粘度定义如下

$$I V = (l / C) \times L n (t / t_0)$$

其中C代表干基纤维素材料的浓度，t代表稀释聚合物

溶液在 Ubbelohde 型粘度剂中流动的时间, t_o 代表纯溶剂在该粘度剂中的流动时间, L_n 是自然对数, 所述测定是在 20°C 下进行的。

特性粘度 $[\eta]$ 是固有粘度 I_V 向浓度为零外推得到的。

平均分子量 MW 是通过 Mark-Houwink 关系计算给出的: $[\eta] = K M^\alpha$, 其中常数 K 和 α 分别为 $K = 5.31 \times 10^{-4}$, $\alpha = 0.78$, 这些常数与用来测定固有粘度的溶剂体系有关。

这些值由 L. Valtasaari 在文献 Tappi 48627 (1965) 中给出。

聚合度 (DP) 用下式定义:

$$DP = (M_w) / 162,$$

162 是该纤维素的基本结构单元的分子量。

1.2、起始纤维素甲酸酯的取代度 (甲酰化程度)

精确称量 400 mg 纤维素甲酸酯并放入 Erlenmeyer 型烧瓶中, 加入 50 ml 水及 4 m 当量氢氧化钠 (1 N NaOH)。在氮气氛下、 100°C 、加热回流半小时; 这样纤维素就从甲酸酯再生了。冷却后, 过量的氢氧化钠用十分之一当量的盐酸 (0.1 N HCl) 反滴定。

用这种方法测定的取代度 (DS) 表示纤维素中已被酯化的醇官能团的总百分数, 即当纤维素结构单元中的三个醇官能团都酯化时, $DS = 100\%$, 而当 0.9 个醇官能团被酯化时, $DS = 30\%$ 。

用这种方式测定的 DS 是对纤维素中已经转变为甲酸酯基的醇官能团的百分数的直接度量。

2、对组合物的测定

2.1、 T_f 的测定 (凝胶融熔温度)

在100 - 130 °C下, 溶液形式的组合物约5 g 直接注入到尺寸20 mm × 10 mm 的玻璃管中, 所述玻璃管在室温下。溶液冷却至环境温度后形成凝胶并具有适合于玻璃管的形状。将玻璃管密封并倒放在恒温控制的油溶中, 加热油溶使之每分钟温度升高2 °C。由于凝胶在管壁融熔引起凝胶样品在管中开始滑动的温度定义为融熔温度, 即 T_f 。这种测定的精度为±3 °C。融熔完毕后, 通过冷却至明显低于 T_f 的温度, 如低于 T_f 50 °C的温度, 组合物会再胶凝, 也就是说, 凝胶是热可逆的。

2.2、凝胶的机械性能

在100 - 130 °C下, 将溶液形式的组合物注入室温下的模具中, 注入量超过填满模具所需的量。模具是不锈钢制的。其内部尺寸为150 × 150 × 2.5 mm, 其外部尺寸为180 × 180 × 7.0 mm。

将一个盖 (不锈钢板180 × 180 × 5 mm) 立即放到模具上, 它能将过量的溶液通过压力除去。在模具的侧壁上有开孔以促进过量溶液的去除。

以这种方式盖好的模具在压力下立即放置到室温下, 在模具上加5 KN 的负载以除去其余过量的溶液, 并使盖和模具的边缘相接触。

模具在载荷下于室温下放置24 小时。在这种冷却状态, 溶液胶凝。24 小时结束时, 只需从模具里拿出就得到了一个平均厚度为2.5 mm 的凝胶块料。该块料的厚度精确到1 / 10 mm。

用称之为Scott 试验薄片冲压器的冲压器从凝胶块料上切下拉伸试验用的薄片。Scott 试验薄片

冲压器的总长为 127 ± 0.01 mm，最大宽度为 22.7 ± 0.05 mm，冲压器有一个窄的中央部分，长 25.4 mm，宽为常数 3.18 ± 0.03 mm。每个块料用这种方式切成5-6个试验片。

用这种方式获得的凝胶试验片在Zwick GmbH & Co. (德国)生产的1445型机器上进行抗伸负载直至断裂，试验条件如下：用5巴(bar)压力，1 KN压力室控制的有平颚片的(尺寸 38×50.5 mm)气动夹；夹间长度为80 mm，牵引速度为 500 mm/min；温度为 20 °C，相对湿度为65%。凝胶试验薄片放在夹中，预抗力为约 $5-20$ cN，试验薄片的窄部分位于夹之间的中央。

在这些条件下，获得表征组合物在其凝胶相的力—伸长率曲线。力以牛顿为单位，伸长率以%来度量。所获得的断裂力值的绝对精度的平均量级为 ± 6 N，在断裂时伸长的绝对精度的平均量级为 ± 12 %。然后根据测定的断裂力的平均值(5次测定的平均值)及试验前试验薄片窄区横截面的平均值计算凝胶试验薄片的标称断裂应力。该横截面定义为冲压机中心部分的宽度，即 3.18 mm，和块料从模具中拿出后所测得的凝胶块料厚度的平均值(6次测量的平均值，mm)的乘积。标称断裂应力的值用MPa表示。

2.3、组合物中纤维素甲酸酯的取代度

溶液状态的组合物冷却到室温，如此转变为凝胶。在分散设备中，在环境温度下用水洗涤从凝胶中提取溶剂体系、过滤后用丙酮再洗涤，获得的粉末用真空烘箱在 40 °C下干燥至少30分钟。

精确称量 200 mg 如此得到的甲酸纤维素，并放

入E r l e n m e y e r 型烧瓶中、注入40 ml 水和2 ml 当量氢氧化钠 (1 N NaOH)。在氮气氛中将混合物加热回流15 分钟。纤维素由甲酸酯再生。冷却后用十分之一当量的盐酸溶液 (0.1 N HCl) 反滴定过量的氢氧化钠。

用这种方法测定的取代度 (DS_c) 表示组合物中已酯化的纤维素的醇官能团的总百分数, 也就是说, 当纤维素结构单元中的三个醇官能团都被酯化时, DS_c = 100%, 当0.9 个醇官能团被酯化时, DS_c = 30%。

这种方式测定的DS_c 值是对纤维素中转化为甲酸酯基的醇官能团的百分数的直接度量。

3、对再生纤维的测定

3.1、纤维的机械性能

术语“纤维”在此理解为或者是复丝纤维, 正如已知的方式包括多根小直径 (低纤度) 的初级长丝, 或是单丝纤维, 也称之为“单丝”, 包括单根大直径 (高纤度) 的长丝。特别地, 本发明的单丝纤维直径大于40 μm, 纤度大于2.0 tex。

术语“水分调节 (conditioning)”应当理解为在其性能测定之前的纤维贮存, 所述测定是按1992 年9 月的欧洲标准DIN EN 20139 (使用一个标准大气压: 温度20 °C, 相对湿度65%) 来进行的。

纤维的纤度按1965 年6 月的德国标准DIN 53830 来测定, 纤维要经过预先调湿。至少对三个样品进行测量, 每个样品长50 m, 并对这一长度的纤维称重。纤度用tex 表示 (每1000 米纤维的克数)。

除另有指明外，依照德国标准D I N 5 3 8 3 4 中描述的操作程序，用Z W I C K G m b H & C o (德国)生产的1 4 3 5 或1 4 4 5 型拉伸试验机(相应于德国标准D I N 5 1 2 2 0、5 1 2 2 1 及5 1 2 2 3 的机器)测定纤维的机械性能(韧度，起始模量，致断伸长)。纤维经受牵引超过原始长度4 0 0 m m，对于复丝纤维经受轻微预保护性扭转(扭转到相应的螺线角度约 6°)。所有给出的结果都是1 0 次测定的平均值。

韧度 (T) 和起始模量 (M_i) 均以 $c N / t e x$ 表示(百分之一牛顿/ $t e x$)。致断伸长 (A_r) 用百分比表示。起始模量 (M_i) 定义为力-伸长率曲线的线性部分的斜率，它仅在 $0.5 c N / t e x$ 的标准预拉伸之后存在。 T 、 M_i 和 A_r 都是对调湿过的纤维来测量的。

3.2、纤维的化学特性

再生纤维的取代度 ($D S_f$) 是这样测定的：

约4 0 0 m g 纤维切成2 - 3 c m 的小片，放入E r l e n m e y e r 烧瓶中，加入5 0 m l 水和1 m l 当量氢氧化钠 ($1 N N a O H$)。物料在环境温度下混合1 5 分钟。过量的氢氧化钠用十分之一当量的盐酸溶液 ($0.1 N H C l$) 滴定。按1.2 段中测定甲酸酯原料的取代度 ($D S$) 的方法，计算出 $D S_f$ 的值，它代表再生后纤维素中醇官能团转化成甲酸酯基的百分数。

3.3、纤维的形态

所研究的纤维基础长丝的形态可用光学偏振显微镜来检测，该长丝放置在交叉的线性检偏镜和偏振镜之间，

且该长丝的轴平行于检偏镜和偏振镜表面的平面。该长丝也可以用电子显微镜来检测。

首先，在其初始状态，即完整的状态下观察纤维，然后，使它们经受一系列的渐进的磨损继续观察。这种磨损是用简单的方式完成的，例如，用一个没有切断作用但有适当尺寸的物体或大或小程度地擦和锉纤维的表面，如用一块橡皮或镊子的一个脚或刮刀。

象这样的单个进行的长丝的形态分析，提供了它们侧向内聚现象 (c o h e s i o n) 的信息，即它们在横向上的内聚现象 (垂直于长丝的轴)。

在这里，纤维是在它们所处的干燥状态下进行研究的，它们仅含有少量的水，这些水构成了其残留的自然湿度。

3.4、水原纤化试验

对纤维的原纤化能力的研究，或者换句话说它们对原纤化的耐力的研究，可以借助称为“水原纤化试验”的试验来进行，这是对纤维的在水中溶胀的初级长丝进行的。

正如所知，原纤化应理解为所考虑的长丝在一部分区域表面的内聚损失。主要是纵向 (即沿丝的轴向) 的内聚损失是由于包括表面的擦和锉在内的机械应力引起的，并且当机械应力结合在水中的溶胀作用 (正如本试验中) 时，它会随之明显增加。

原纤化是通过在长丝的表面出现或多或少的细纤丝来表现的，这些细纤丝的表现和形状象非常细的发丝或非常薄的丝带或毛皮。这些细纤丝，微纤维或非常薄的毛皮的厚度 (如直径) 明显小于长丝的厚度，它们是在所述的长丝上形成的，其系数通常是至少10或20，

例如，该厚度小于1微米或十分之一微米，其长度是有限的，例如从几十到几百个微米。已经知道，纤维素纤维的原纤化能在很大程度上变化，这取决于其性质和制造方法。特别是，水原纤化试验能用来在这些纤维之间建立一种分类法。

通常用于纤维素纺织纤维的原纤化试验被描述在下面的参考文献中，即I. Marini 等的 *Chemiefaser / Textilindustrie*, 43./95. Jahrgang, November, PP. 879-883。

8根初级长丝切成长200mm，再与4ml蒸馏水一起加入到25ml的瓶中，温度为室温。利用Salvis型搅拌器以200rpm的转速将瓶搅拌24小时。然后在室温下干燥这些长丝，并用扫描电子显微镜在200-2000的放大倍数下观察，该倍数取决于长丝的直径（例如，对丝的直径大于40 μ m的用200）。用这种方式处理过的长丝的表面情况与原纤化试验前的长丝进行比较。

正如上述I. Marini 的文献所指明的，以所试验的长丝的总的可见评估为基础，借助于由从0至6的原纤化分数（或程度）构成的原纤化标度可进行不同的纤维间的分类。

II、纤维的生产

在下面的所有实施例中，为获得包括复丝纤维或单丝纤维的再生纤维素制品，按本发明的组合物都是用纺丝，也就是说通过喷丝头挤出生产的。

1、纤维素甲酸酯的生产

纤维素甲酸酯是按上面提及的WO-A85/01

1.5, 例如用纤维素、甲酸和99%的晶状磷酸制备的。

使用下列操作程序, 例如: 纤维素粉末 (其湿度与环境空气湿度平衡) 被加入到具有Z形臂的加夹套的混合器中。然后加入99%晶状磷酸和甲酸的混合物。三种组分的比例如下, 例如: 16%的纤维素; 51%的正磷酸; 33%的甲酸 (都为重量%)

全部原料混合约2至4小时, 混合温度维持在10-20°C。在这些条件下, 聚合度下降20-30%, 甲酸比例的变化会导致取代度(DS)的改变, 在这些条件下, 获得的DS值为40%-50%。

这种方式获得的甲酸纤维素溶液从有一Z形臂的混合器中用挤出螺杆挤出, 以直径约0.5 mm的棒状液体的形式在冷水 (如10°C) 中骤冷。在这种方式下通过凝集和中和洗涤获得了纤维素甲酸酯棒, 并将其在热空气中干燥。当然这种方法仅仅是作为实施例的方式引用的。依照不同的挤出条件, 可以获得更高细度的棒, 或甚至得到纤维素甲酸酯绒丝形式的粗糙纤维。通过例如将溶液挤出到压延机的滚子上也可以生产薄膜。

2、纺丝组合物的生产

按本发明的纤维素甲酸酯组合物是通过将这些干燥的纤维素甲酸酯棒溶解在所研究的溶剂体系中获得的。

例如, 可以应用如下形式的操作:

棒被切成约10 mm的长段, 先在室温下制备形成溶剂体系的组分的混合物。将切好的棒和溶剂体系加入室温下的反应器中。该反应器包括一个双壳的容器, 一个搅拌器、真空管线和氮气入口。

在约一个小时内混合物渐进地升温至110°C, 并同时轻轻地搅拌。在这第一步中可以包括局部真空下的

脱气步骤。在第二步中，在120 °C下继续等温溶解，并同时搅拌约2-3小时，直到获得清澈、均匀、且不含气泡的溶液。所述的第二步可以在惰性气氛中进行。当然，这种方法也仅仅是作为实例而引用的。所指出的温度和时间依据所研究的混合物及所要求的组合物可以有很大的变动。

3、组合物的纺丝

在前面描述的反应器中，温度高于 T_f （如120 °C）的组合物是溶液形式的，即是流体的、均匀液体形式。这些溶液通过施加氮气压输送到纺丝单元并送至纺丝泵。来自纺丝泵的溶液通过有 n 个挤出喷丝孔或毛细管（例如 n 等于1、26或100）直径为 D （如50，100，300或800微米）的喷丝头（前面有过滤器）挤出。从每个孔中喷出的液体获得了表2中所表示的出口速度 V_e 。在从反应器至喷丝头期间，溶液逐渐达到了所需的纺丝温度，即接近表2中所表示的喷丝头温度 T_e 。

这样，组合物转变成了纤维形式的液体挤出物，它包括 n 个液体射流。

接下来的步骤包括将以这种方式获得的液体挤出物通过快速冷却骤冷，直到获得凝胶。这一步骤称为“胶凝步骤”，是使液体挤出物通过一个“胶凝区域”的区域来完成的，胶凝区域中有冷却介质，称之为“胶凝作用介质 (medium of gelation)”或“胶凝介质 (gelling medium)”，介质温度维持在显著低于 T_f 的温度（如至少低50 °C）。

喷丝头设置在位于胶凝区域上方，其距离胶凝区域为几个mm到几个cm（优选10mm左右）。纺丝是

通过使用一种称之为“非凝固剂流体层 (with non-coagulant fluid layer)” (干喷湿 (dry jet wet)) 的技术来完成的, 其中从喷丝头喷出的液体挤出物在进入胶凝区域之前通过一个非凝固剂流体层, 例如一个空气层。

胶凝区含有胶凝介质, 其温度 T_b 依据所需纤维的类型变化, 但都明显低于 T_f 。该温度 T_b 优选低于室温, 更优选低于 $-40\text{ }^\circ\text{C}$ 。胶凝区域可以包括一个液体浴, 如该液体可以是和溶剂体系混溶的或不混溶的。例如, 液体浴可以是水浴, 或一个以水为主的浴, 一个有机溶剂浴、或一个以有机溶剂为主的浴。例如, 这些溶剂是醇类、如甲醇或乙醇, 烷烃类, 如庚烷、辛烷或壬烷, 酮类, 如丙酮、或甲乙酮, 可以单独或以混合物形式使用。

胶凝介质优选是一种与溶剂体系不混溶或准不混溶的液体, 例如介质可以是烷烃类。

本发明方法按如此描述用来获得纤维或薄膜, 尽管不太实用, 但是, 冷却的气体介质可以用来形成胶凝介质。

在该胶凝区域, 通过对纺丝组合物的热骤冷可以获得纤维素衍生物纤维, 它是通常透明的、弹性的热可逆性的凝胶形式。

这种组合物的凝胶相的特性是当其受到幅度较小的拉力时会表现出弹性回复力。凝胶相具有一个在其溶剂体系中溶胀的三维聚合网络, 类似于已知聚合物中的其它弹性的热可逆性的凝胶相, 如聚乙烯醇或聚乙烯凝胶。

由于在胶凝区域中凝胶形式的纤维的形态仅是热骤冷操作的结果, 它可以在液体挤出物和胶凝介质之间没

有传质的情况下完成，特别是没有对组合物的溶剂体系的提取或没有明显的提取。为了这一目的，选择一种与组合物的溶剂体系不混溶或准不混溶的胶凝介质是非常有效的。

一般说来，本发明方法优选在这样的胶凝条件下来进行，即防止或使液体挤出物和胶凝介质之间的传质最小。

这种包括通过胶凝的纤维形成步骤当然地不同于所有已知的通过纺丝的纤维素纤维形成步骤，例如不同于前面提到的WO-A-85/05115和WO-A-94/17136中所描述的。事实上，已知的步骤在传统方式上包括一个凝结步骤，其原理与之相反，即在纤维形成期间会引起溶剂从纤维中的大量提取。

离开胶凝区域，以这种方式形成的凝胶形式的纤维被卷取到例如具有滚子的第一驱动装置上，其卷取速度（纤维的直线速度）定义为 V_{a1} ，优选接近于 V_c ，但这不是必需的。然后纤维通过一系列的洗涤装置，这些装置是以有机溶剂为基础的，例如，如甲醇的醇类，或以水为基础，以从纤维中提取并除掉原始组合物中的溶剂。

离开洗涤步骤，纤维被卷取到例如滚子的第二驱动装置上，卷取速度 V_{a2} 可以等于或不等于 V_{a1} 。当 V_{a1} 和 V_{a2} 不相等时，在两个驱动装置之间会发生纤维的拉伸（如果 $V_{a2} > V_{a1}$ ）或纤维的松弛（如果 $V_{a2} < V_{a1}$ ）。

使用两个驱动装置是非限制性的，本发明方法可以仅使用一个驱动装置或使用多于两个的驱动装置。特别是通过使用额外的驱动装置，可以使凝胶形式的纤维在

胶凝区域和洗涤区域之间经受松弛或拉伸。

洗涤浴的温度一般高于胶凝介质的温度，但这也不是必需的，在再生操作前，纤维可以被干燥也可以不被干燥。

4、纤维素的再生

在再生步骤中，纤维素甲酸酯纤维在再生浴中浸渍几秒钟，再生浴例如可以在室温下。该浴中有碱性溶液，例如含有1 - 5 wt % 氢氧化钠的氢氧化钠溶液。然后将这种方式再生的纤维洗涤并干燥。

在这些不同的生产步骤中（特别是纺丝和再生），纤维可以经受拉伸操作，包括承受和已受到拉伸操作，它反映在表2中以F E F表示的总拉伸比上。

总拉伸比是用已知的方法从纤维的纤度值、再生后测定取代度、过程的操作参数及组合物的特征计算出来的。例如，当在第二驱动装置后，特别是在再生过程中在没有明显拉伸或松弛的情况下，用这种方式确定的F E F值十分接近 V_{a2} / V_{a1} 比。

5、实施例：

本发明组合物的实施例集中在表1中。

包括制备再生纤维素纤维的试验是按上面第3、4段所描述的工艺，用表1中的组合物开始进行的。纤维的特征过程参数列于表2。所获得的纤维的性质列于表3。

所有这些试验都是按本发明进行的。

在表1 - 3中所用的缩写、符号和单位如下：

在表1中：

DMSO：二甲基亚砷；

NMP：N - 甲基吡咯烷酮；

- EG : 乙二醇;
 DP : 起始甲酸酯中纤维素的聚合度;
 DS : 起始纤维素甲酸酯的取代度 (%) ;
 C : 组合物中纤维素甲酸酯的浓度 (%) ;
 DS_c : 组合物中纤维素甲酸酯的取代度 (%) ;
 T_f : 凝胶形式组合物的融熔温度;
 Ar_g : 凝胶形式组合物的致断伸长 (%) ;
 σ_g : 凝胶形式组合物的断裂应力 (MP a) ;

在表2 中,

- n : 喷丝头的孔数;
 D : 每个喷丝孔的直径 (μm) ;
 T_e : 喷丝头的温度 (°C) ;
 V_e : 从喷丝头排出的速度 (米/ 分钟) ;
 T_b : 胶凝区的温度 (°C) ;
 V_{a1} : 第一卷取速度 (米/ 分钟) ;
 V_{a2} : 第二卷取速度 (米/ 分钟) ;
 C_{NaOH} : 再生浴中NaOH的浓度 (wt %) ;
 t_{reg} : 再生浴中的停留时间 (秒) ;
 FEF : 总拉伸比。

在表3 中:

- Ti : 纤度 (tex) ;
 T : 韧度 (cN / tex) ;
 Ar : 致断伸长 (%) ;
 Mi : 起始模量 (cN / tex) ;
 DS_f : 纤维素的甲酸酯基取代度 (%) 。

关于实施例的注解:

在组合物的生产条件下, 组合物中的纤维素甲酸酯的聚合度低于起始纤维素甲酸酯的聚合度, 最大差为1

0 %，它是非常小的。

溶剂体系的比例给出了组分 I 和 II 的重量相对量。

本发明组合物的实施例及这些组合物的性质列于表 1 中，10 个不同的实验用“A”至“J”表示。

本发明的纤维（总共 14 个实施例）和它们的工艺参数列于表 2。这些纤维的性质概括于表 3 中。所有用来指明表 1 中纺丝组合物的标识也用来指明由这些所指组合物纺成的纤维，在表 2 和 3 中，这些标识还附有一个标志，也就是说纤维 1（纺丝实验 1）和纤维 2（纺丝实验 2）的标志“1”或标志“2”是由相同的组合物生产的。例如，表 2 和 3 中称为“A 1”的单个纤维是用表 1 中定义为“A”的组合物纺成的。而表 2 和 3 中称为“C 1”和“C 2”的两种纤维是用表 1 中表示为“C”的同一种组合物纺成的。

列于表 3 中的纤维的性质是最终的再生纤维的性质。这些特性涉及复丝纤维，或涉及一方面在实施例 C₁ 和 C₂、另一方面在实施例 J₁ 和 J₂ 的情况下的单丝纤维。

本发明单丝纤维的直径是通过已知的方式由其纤度和密度（平均值 = 1.50）计算出来的或通过光学或电子显微镜（放大率为 200）测量出来的。

表 1、本发明组合物 的实施例

实施例	起始纤维素甲酸酯		组合物				组合物在凝胶相的机械性能		
	DP	DS (%)	溶剂体系		甲酸酯		T _r (°C)	A _r (%)	σ _g (MPa)
			类别 (I/II)	比例 (I/II)	C (%)	DS _c (%)			
A	530	44	DMSO/水	80/20	17	40.6	81	70 ± 20	2.9 ± 1.0
B	1040	43	DMSO/水	80/20	12	35.2	91	未测	未测
C	950	44	DMSO/水	80/20	10	30.7	77	未测	未测
D	830	47	DMSO/水	80/20	14	40.0	84	未测	未测
E	530	44	DMSO/EG	80/20	14	32.0	73	71 ± 9	3.3 ± 0.4
F	560	45	NMP/水	80/20	14	43.0	68	90 ± 6	1.3 ± 0.3
G	560	45	NMP/水	70/30	14	36.0	80	69 ± 10	1.6 ± 0.5
H ^{a)}	530	38	DMSO/EG; 水	80/10;10	14	36.0	88	61 ± 5	2.2 ± 0.3
I	530	43	DMSO/水	80/20	17	36.0	81	62 ± 5	2.0 ± 0.4
J	830	41	DMSO/水	80/20	12	35.0	70	77 ± 5	1.3 ± 0.3

^{a)}; 组分 (II) 是由水与乙二醇以相同比例的混合物形成的。

DMSO: 二甲基亚砷

EG: 乙二醇

NMP: N-甲基吡咯烷酮

表2、本发明纤维的特征工艺参数

实施 例	纺 丝							再 生		FEF	
	n	D (μm)	T _e (°C)	V _e (m/min)	胶凝区	T _b (°C)	V _{a1} (m/min)	V _{a2} (m/min)	C _{NaOH} (%)		t _{reg} (s)
A1	26	50	110	44.0	甲醇	-15	60.0	63.0	1	180	1.4
B1	100	100	100	19.5	甲醇	-16	23.2	25.0	3	45	1.4
C1	1	800	120	11.6	甲醇	-18	11.6	12.0	5	60	1.3
C2	1	800	120	11.6	甲醇	-18	6.0	8.0	5	60	0.7
D1	100	100	110	33.2	水	+4	18.0	18.0	3	120	0.8
E1	100	50	100	46.0	甲醇	-15	60.0	63.0	1	300	1.4
F1	26	50	110	44.0	甲醇	-15	60.0	63.0	1	120	1.5
F2	26	50	110	88.0	甲醇	-15	100.0	100.0	1	120	1.1
G1	26	50	100	176.0	甲醇	-15	100.0	100.0	1	120	0.6
G2	26	50	100	88.0	甲醇	-15	100.0	100.0	1	120	1.2
H1	26	50	110	88.0	甲醇	-15	100.0	100.0	5	6	1.1
I1	26	50	100	65.0	水	+16	60.0	60.0	3	40	0.9
J1	1	300	110	120.0	庚烷	-20	40.0	47.0	5	300	0.4
J2	1	300	110	27.0	水	+16	60.0	60.0	5	300	2.2

表 3、本发明的纤维的性质

实施例	Ti (tex)	T (cN/tex)	Ar (%)	Mi (cN/tex)	DS _r (%)
A1	5.9	21.6	13.8	875	0.1
B1	61.1	28.0	10.3	1080	3.4
C1 ^(a)	35.2	21.2	19.0	960	2.8
C2 ^(b)	71.6	20.9	16.2	950	3.1
D1	127.0	29.4	6.4	1210	0.4
E1	18.5	20.6	7.1	1130	0.3
F1	4.7	22.6	11.1	980	2.6
F2	5.5	22.3	9.7	910	1.4
G1	10.9	23.5	10.3	870	3.3
G2	5.5	25.6	5.9	1165	1.6
H1	5.9	23.1	12.5	1220	1.2
I1	8.3	19.8	13.2	930	0.1
J1 ^(c)	21.0	18.2	19.6	920	0.2
J2 ^(d)	3.5	16.3	12.5	900	3.0

(a): 直径为170 μ 的单丝
 (b): 直径为370 μ 的单丝
 (c): 直径为130 μ 的单丝
 (d): 直径为 55 μ 的单丝

正如前述实施例所述，在纤维素甲酸酯的生产中使用甲酸和磷酸能获得大于30%的高的纤维素甲酸酯的取代度，而纤维素的起始聚合度不会有过大的下降。

然而同时在溶液中，即在原位（在相同溶剂混合物中的甲酰化和溶解）形成衍生物的可能性使得可以在纤维素甲酸酯的无定形区和结晶区的甲酸酯基团之间获得均匀分布。

其它获得纤维素甲酸酯的方法是可能的，而这些方法优选在溶液中进行，以得到这种甲酸酯基团的均匀分布。

正如表1所示，组合物中纤维素甲酸酯的取代度可能低于起始甲酸酯中的，即产生组合物之前的甲酸酯中的取代度。由于这一原因，本发明的生产条件优选在这些组合物中获得的DS_c的值至少等于25%。

通过将本发明组合物，如实施例A、E、F、G、H、I和J中的组合物，热骤冷获得的热可逆凝胶是弹性的，图中的曲型凝胶拉伸力—伸长率曲线相应于实施例A（曲线C1）、E（曲线C2）和G（曲线C3），其中横轴代表伸长率（ ϵ ），单位为%，纵轴代表力（F），单位为牛顿。

当它们按上面第I部分第3.3段所指示的检测时，按本发明获得的纤维长丝从横截面（垂直于长丝轴的方向）上看是从长丝的周边至其中心实际上是连续的形态，这一点类似于从WO-A-94/17136所描述的纤维所观察到的形态。“从长丝的周边至其中心实际上是连续的形态”这种说法应理解为该长丝有好的侧向内聚，特别是不含有如WO-A-85/05115中所描述的各向异性纺丝组合物的层状形态，这种层状形态

的特点是有一系列的多个围绕长丝轴的同心层，这些层相互围在里面并由相对较弱的内聚作用联结在一起。

本发明的纤维要经过第I 部分第3 . 4 段中所描述的水原纤化试验。为了比较，对前面提到的WO - A - 8 5 / 0 5 1 1 5 和WO - A - 9 4 / 1 7 1 3 6 的纤维也进行试验。按第一项专利申请WO - A - 8 5 / 0 5 1 1 5 的纤维相应于所述的试验，表现出明显的原纤化。与之比较，后者，即按第二项专利申请WO - A - 9 4 / 1 7 1 3 6 的纤维表现出明显提高的抗原纤化能力。然而，在所试验的纤维的表面存在一定量的微丝，这一点表明其原纤化作用是不能被忽略的。

仅仅本发明的纤维在试验结束后表现出几乎不变的长丝表面状况。特别是，在长丝的表面未测到微丝的存在。因此，根据前面提到的Ma r i n i 等人的文献（参看第I 部分第3 . 4 段）中所描述的原纤化的标度（原纤化标度为0 - 6 ），在所有情况下原纤化标度为零（无原纤化），或小于1，等于1 的标度表示很轻微的原纤化，例如，正如前面提到的Ma r i n i 等人的文献中图5 所示。

从这种意义上说，结论是本发明纤维的长丝不会原纤化或基本不会原纤化。

因此，与其本身是从纤维素甲酸酯获得的在WO - A - 8 5 / 0 5 1 1 5 和WO - A - 9 4 / 1 7 1 3 6 中描述的纤维素纤维相比，本发明的纤维具有大大改进了的抗原纤化能力。

已经知道，抗原纤化能力是纤维素纺丝纤维领域中特别寻求的性质，特别是在纤维或这些纤维生产的织物的各种整理步骤中更是这样（参见如Me l l i a n d

总之，由于本发明组合物的新的非常出人意料的特征，也就是说，弹性的热可逆的凝胶的特性，不再需要凝集步骤来通过纺丝获得纤维素纤维。这一凝集步骤被胶凝步骤所取代，胶凝步骤可以在不对溶剂体系发生提取或可注意到的提取下进行。可以通过凝胶纺丝获得纤维素纤维，这些纤维由具有横向上几乎是连续的形态并有良好侧向内聚的长丝组成。而且，当它们经受前面所描述的水原纤化实验时，这些长丝不会原纤化或基本不会原纤化。

本发明的另一优点是这种胶凝步骤能够在很宽的范围内调整本发明纤维长丝的横截面的形状，该形状是所选择的纺丝条件（特别强调的是胶凝温度、胶凝介质的性质、喷丝头的挤出毛细管的形状）的函数。因此，可以获得具有非常有规则的横截面和具有清晰而准确的线性外形（如良好的圆形度）的长丝，或与之相反，获得横截面具有强烈波动轮廓（如细圆齿形轮廓）的长丝。特别是这种调整可以使纤维或由这些纤维制成的纤维织物的可见外观得到改进。

本发明的长丝，特别是单丝可以具有任何载面，例如圆形或椭圆形的横截面。如果横截面不是圆形的，则术语“直径”是指该横截面的最小尺寸。

本发明的组合物优选至少具有如下特征之一的特征：

- 纤维素甲酸酯的浓度至少等于4 wt %；
- 纤维素被甲酸酯基取代的取代度至少等于25 %；
- 在该甲酸酯中纤维素的聚合度至少等于200；

本发明的组合物至少具有如下特征之一的特征是有

利的:

- 纤维素甲酸酯的浓度至少等于8 wt %;
- 纤维素被甲酸酯基取代的取代度至少等于30 %;
- 在该甲酸酯中纤维素的聚合度至少等于500;
- 在该溶剂体系中组分 (II) 的相对量至少等于15 wt %, 优选至少等于20 %。

凝胶的融熔温度, T_f 优选大于50 °C。

特别地, 本发明方法具有如下优点:

- 与粘胶或螺萦方法相比, 在其使用条件下是无污染的;
- 特别是通过改变纤维素的聚合度, 纺丝组合物中纤维素甲酸酯的浓度, 及在纤维的各个处理步骤中的拉伸因子, 该方法可以生产出其纤度和机械性能 (韧度、起始模量、致断伸长) 在很大范围内变动的纤维。在这种方式下, 例如可以获得其机械性能和已知纤维素复丝相比的高纤度单丝;
- 由于可以使用比已知的粘胶纤维或螺萦纤维生产工艺中更高的浓度的纺丝溶液, 所以它是经济的。

本发明的纤维优选具有至少下列特征之一的特征:

- 其韧度至少等于20 cN / tex ;
- 其致断伸长至少等于10 %, 优选至少等于15 %。

本发明的单丝纤维的直径优选至少等于100 微米, 其纤度至少等于11.5 tex 。

本发明当然不仅限于上述的具体实施方案。

因此, 本发明的组合物可以用来生产薄膜, 例如通过使用包括注到冷却鼓上的技术或通过使用包括从喷丝头流出进入一个含有非凝集剂流体空间的挤出技术来实现。

由于其新的出乎预料的性质，本发明组合物可以最终采用多种可能的液体形式，然后，在热骤冷后，可以转变为由纤维素甲酸酯凝胶做成的具有给定形状的中间制品，本发明还涉及这样的制品。这些中间制品可以通过后续的再生得到由再生纤维素制成的最终制品。

除挤出操作外，按本发明方法，组合物的转变的第一步可以是一个包括制模、浇铸、挤压、喷雾的操作，或更一般地说，可以包括液态组合物的任何精细和特殊的成型操作，这些都是在热骤冷的胶凝步骤之前进行的。

因此，利用本发明的方法，本发明的组合物可以生产出除各种纤维或薄膜以外的类型的由再生纤维素做成的制品，例如球形或准球形的颗粒或微粒。

此外，在甲酸酯溶解之前、之中或之后，可以向纤维素甲酸酯或溶剂体系中任意添加不改变本发明实质的不同组分。如果有这些组分存在，其比例较少，组合物中这些组分的和优选小于10 wt %，特别优选小于5 wt %。

作为实例，这些额外的组分可以是盐、如碱金属或碱土金属的卤化物，增塑剂、能与纤维素一起溶解的聚合物、表面活性剂、各种能使本发明组合物的转化和加工得到改进的添加剂或填料，或能使所得制品（如纤维或薄膜）的性能得到改进的各种添加剂或填料，这些性能包括其机械性能、耐用性能、或其对橡胶基体的粘附性能。

进一步说，术语“纤维素甲酸酯”包括了这样一种情况，即纤维素的醇基团是被甲酸酯基之外的其它基团所取代，对于后者的例子有酯基，特别是乙酯基，纤维素被其它基团的取代度优选小于10 %。

图1

