

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 1/10

D01F 2/28

C08J 3/09 C08J 5/18

B60C 9/00

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94190021.5

[45] 授权公告日 2001 年 4 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1064980C

[22] 申请日 1994.1.26 [24] 颁证日 2001.2.3

[21] 申请号 94190021.5

[30] 优先权

[32] 1993.1.27 [33] FR [31] 93/01121

[86] 国际申请 PCT/CH94/00017 1994.1.26

[87] 国际公布 WO94/17136 法 1994.8.4

[85] 进入国家阶段日期 1994.9.15

[73] 专利权人 米什兰研究和技术股份公司

地址 瑞士格朗日-帕克特

[72] 发明人 琼-保罗·梅拉地

费拉斯蒂米尔·奇泽克

里马·休斯顿

[56] 参考文献

WO8505115 1985.11.21 C08L1/10

WO9116357 1991.10.31 C08B3/04

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 程伟

审查员 郭俭

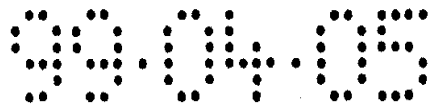
权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 一种成纤或成膜组合物,由其制备纤维或薄膜的方法,以及相应的制品

[57] 摘要

本发明提供以纤维素甲酸酯为基础成分的可成纤或成膜组合物,它含有一种或几种选自烷基亚砷、内酰胺、环状酰胺、尿素的环状衍生物作为溶剂。本发明还提供制取这种纤维和这种膜的方法。其甲酸酯基取代度低于 3% 的再生纤维 纤维。这种纤维可用于纺织用途,或用来增强轮胎外胎。

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



权利要求书

1、以纤维素甲酸酯为基础成分的能制成纤维或膜的组合物，其特征在于以下各点：

a) 该组合物是一种溶液；

b) 组合物中纤维素甲酸酯的浓度至少等于 8% (重量)；

c) 纤维素 甲酸酯取代高于 20%；

d) 该组合物含有一种或几种选自烷基亚砷、内酰胺、环酰胺、尿素环状衍生物的化合物作为溶剂。

2、按照权利要求 1 的组合物，其特征在于，其水和/或醇的含量低于一种或几种溶剂重量的 10%。

3、按照权利要求 1 或 2 中任一项的组合物，其特征在于，纤维素 甲酸酯取代度^{高于} 30%。

4、按照权利要求 3 的组合物，其特征在于，在该纤维素甲酸酯中的纤维素聚合度至少等于 500。

5、按照权利要求 1 的组合物，其特征在于，它含有一种或几种选自碱金属卤化物、碱土金属卤化物、四烷基铵卤化物的化合物。

6、按照权利要求 1 的组合物，其特征在于，纤维素甲酸酯的含量至少等于 18%。

7、按照权利要求 5 的组合物，其特征在于，它

含有氯化钙和/或氯化锂。

8、按照权利要求 6 的组合物，其特征在于，纤维素甲酸酯的含量至少等于 20%。

9、按照权利要求 4 的组合物，其特征在于，聚合度至少等于 600。

10、制备再生纤维素纤维或膜的方法，包括：

a) 在溶液若静置则是各向同性的温度下，将如权利要求 1 至 9 中任意一项所述的组合物转变成纤维状或膜状的液体挤出物；

b) 使所述液体挤出物凝固；

c) 使如此得到的纤维或薄膜中的纤维素再生；

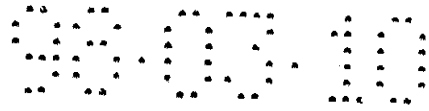
d) 洗涤并干燥如此再生的纤维或薄膜。

11、按照权利要求 10 的方法，其特征在于，按照湿法技术实施此方法以得到纤维。

12、按照权利要求 10 的方法，其特征在于，按照使用非凝固剂流体层的技术实施此方法以得到纤维。

13、按照权利要求 12 的方法，其特征在于，该流体层是空气层。

14、按照权利要求 10 至 13 中任意一项的方法得到的纤维。



说 明 书

一种成纤或成膜组合物，由其制备纤维或薄膜的方法，以及相应的制品

本发明涉及获得纤维素纤维或纤维素膜的组合物以及获得这些纤维和膜的方法，还有这些纤维素纤维本身。

很久以来，粘胶纤维和人造丝的制造方法就是公知的。获得这种纤维的方法是一种湿加工法，其特点是污染严重。

为了克服这个缺点，曾经采用过各种方法，我们把这些方法汇总如下：

例如，如在US -A -4 , 4 1 6 , 6 9 8 和DD 2 9 8 , 6 5 3 中所述，提出直接在叔胺N - 氧化物，具体在N - 甲基吗啉 - N - 氧化物中溶解纤维素。这种溶剂的特点是容易分解，产生会引起爆炸和激发纤维素降解的过氧化物。

如在US -A -4 , 3 0 2 , 2 5 2 和EP -A -1 7 8 , 2 9 3 中所述，将纤维素溶解在N, N - 二甲基乙酰胺 (DMAC) 和LiCl 的混合物中制备纤维素纤维是公知的，但是这个方法需要预先将纤维素活化，且无法制得其机械性能如人造丝那样高的纤维。

日本专利申请JP -A -6 0 -1 9 9 , 9 1 2 和JP -A -6 0 -2 0 9 -0 0 6 叙述了用纤维素在含有四烷基铵卤化物的有机溶剂中形成的溶液制造纤维的方法。这种方法无法让溶解的纤维素浓度超过6 % (重量)，这严重地限制了所制得的纤维的机械性能，特别是对技术上的应用更是如此。

专利申请WO - A - 8 5 / 0 5 1 1 5 叙述了由纤维素甲酸酯在甲酸和磷酸中形成的各向异性溶液制造纤维素甲酸酯纤维的方法，这种纤维是可再生的。制造这种纤维的方法是没有污染的，而且如此得到的再生纤维素纤维具有机械性能很高的特点，特别是其初始模量和强度值都很高。但是如此得到的纤维其结构是很整齐的，这反映了原料溶液的各向异性，而且这使这种纤维不适合纺织上的应用。

本发明的目的是要克服上述缺点，或者说限制这些缺点，从而提出一种适于成纤或成膜的组合物、提出获得这种再生纤维素纤维或薄膜的方法，以及一种再生纤维素纤维。

按照本发明，以纤维素甲酸酯为基础成分的适于成纤或成膜的组合物特征在于：

- a) 该组合物是一种溶液；
- b) 在该组合物中纤维素甲酸酯的浓度至少等于8 % (重量) ；
- c) 在纤维素中甲酸酯取代度超过2 0 % ；
- d) 作为溶剂，该组合物含有选自烷基亚砷、内酰胺、丙烯酰胺、尿素环状衍生物中的一种或多种化合物。

这些化合物可以是被取代的，也可是未被取代的，如果有取代基的话，它最好在氮原子上，而且该取代基最好是甲基。

按照本发明，获得再生纤维素纤维或薄膜的方法包括：

- a) 在如果溶液处于静止状态下使该溶液呈现各向同性的温度下，将如前面所定义的组合物转变成为具有纤维或薄膜形状的液态挤出物；

- b) 使所述液态挤出物凝固;
- c) 将如此得到的纤维或薄膜的纤维素再生;
- d) 洗涤并干燥如此再生的纤维或薄膜。

本发明的再生纤维素纤维具有如下特征:

- a) 纤维素中甲酸酯基的取代度低于3 %;
- b) 该纤维由许多单丝构成, 每根单丝的横断面实际上从圆周到圆心都为连续的形态;
- c) 调理过的纤维的机械性能如下:

$T \geq 10$ 厘牛顿/特 (c N / t e x) ; $M_i \geq 50$
0 厘牛顿/特; $A_R > 5$ %;

T 是强力, M_i 是初始模量, A_R 是断裂伸长率。

该组合物可以含有选自碱金属卤化物、碱土金属卤化物、四烷基铵卤化物的一种或几种化合物, 具体为氯化钙和/或氯化锂。

本发明还涉及用本发明方法得到的纤维和薄膜, 以及含有至少一种本发明纤维和/或薄膜的组合物。

本发明的纤维、薄膜和组合物具体可用在包装中、用在纺织工业中; 也可用作增强剂, 比如用来增强橡胶或塑料制品, 具体如橡胶带、橡胶管、外轮胎, 本发明也涉及这些制品。

用下面的非限制性实例将很容易理解本发明。

I - 所用的测量和测试方法

1. 测量原料纤维素和纺丝组合物

1.1 纤维素的聚合度 (DP)

按照瑞士标准S N V 1 9 5 5 9 8 - 1 9 7 0 测定纤维素材料的固有粘度I V, 但使用的粘度为0.5 ~ 0.05 克/分升 (g / d l), 与该标准不同。用下式

来决定固有粘度:

$$I.V = \frac{1}{C} L n \frac{t}{t_0}$$

式中C表示干纤维素材料的浓度, t表示聚合物稀溶液在Ubbelohde粘度计中的流过时间, t₀表示纯溶剂在Ubbelohde粘度计中的流过时间, 而Ln表示自然对数, 测量在20 °C下进行。

将固有粘度I.V外推到浓度为0就得到了特性粘度【 η 】。

根据Mark-Houwink关系式得到重均分子量 (masse moléculaire moyenne en poids) \bar{M}_w :

$$[\eta] = K \bar{M}^{\alpha}_w$$

这里常数K和 α 分别是: $K = 5.31 \times 10^{-4}$; $\alpha = 0.78$ 。

这些常数是与用来测定固有粘度所用的溶剂体系相适应的。

在文献Tappi 48, 627 (1965)中, L. Valtasaari给出了这些数值。

按下式决定聚合度 (DP)

$$DP = \frac{\bar{M}_w}{162}$$

162是纤维素的一个单位晶格的分子量。

在下面的实例和表格中，原料纤维素的DP 标为D P₀。

1.2 组合物中纤维素的甲酸酯基取代度 (DS) ，即甲酰化度。

在一个分散设备中将纺丝组合物在水中凝固。在过滤之后，先用水洗涤再用丙酮洗涤，将得到的一种粉末在50 °C的空气中将其干燥至少30 分钟。

精确称量400 毫克如此得到的纤维素甲酸酯，放入100 毫升锥形瓶中，加入50 毫升水和4 毫升当量氢氧化钠 (NaOH 1N) 。加热至100 °C在氮气下回流半小时，这样就使纤维素甲酸酯再生。在冷却之后，用1/10 当量的盐酸溶液 (HCl 0.1N) 反滴定过剩的氢氧化钠。

用这个方法测定的总DS 给出了被酯化了的纤维素中的醇官能团的总百分比，这就是说，当纤维素单元中的三个醇官能团被酯化时，DS =100 %；而当有0.6 个醇官能团被酯化时，DS =20 %。

因此，如此测得的DS 直接给出了在纤维素中已转化为甲酸酯基的醇官能团百分数。

在下面的实例和表格中，组合物中纤维素甲酸酯基DS (甲酰化度) 被标为DS_r。

1.3 在该组合物中呈甲酸酯形式的纤维素聚合度 (DP)

分离纤维素衍生物，然后用当量氢氧化钠在回流下处理此衍生物，使该衍生物的纤维素再生。用水洗涤得到的纤维素，干燥，并按前面 §1.1 中所述的方法测量聚合度。

在下面的实例和表格中，将组合物中呈甲酸酯形式

的纤维素的聚合度记作 DP_r 。

1.4 溶液的各向同性

将一滴待研究的溶液放在偏振光显微镜的交叉交叉线性起偏振镜与检偏振镜之间，然后在静止状态下观察，这就是说，在此溶液的纺丝温度下没有动力学约束。

2、对纤维进行的测量

2.1 纤维的机械性能

“调理”这个词意味着按照1979年7月的联邦德国标准DIN 53802-20/65来处理纤维。

按照1965年6月的联邦德国标准DIN 53830来测定纤维的纤度，该纤维预先被调理过。至少用3份样进行测试，每根试样相当于50米的长度，称量这样长纤维的重量。给出以特 (tex, 1000米纤维的质量克数) 表示的纤度。

按照1979年1月的联邦德国标准DIN 53834中所述的操作模式，藉助于相当于1976年10月的联邦德国标准DIN 51220、1976年8月的51221和1977年12月的51223的由ZWICK GmbH & Co (RFA) 生产的1435或1445型拉力机来测量纤维的机械性能 (强力、初始模量和断裂伸长率)。在纺丝后得到的纤维，为了进行测量要预先进行保护性扭转，它们以400毫米的初始长度进行牵拉。所有结果都由10次测量的平均值得到。

用厘牛顿/特 (cN/tex) 表示强力 (T) 和初始模量 (M_i)。用百分比表示断裂伸长率 (A_R)。初始模量 (M_i) 的定义为，在加上0.5厘牛顿/特的

标准预应力之后立即作出的作用力-伸长率曲线线性部分的斜率。 T 、 M_i 和 A_R 都是用调理过的纤维进行测量的。

· 2.2 再生纤维的化学性能

如在 §1.1 所指出的测量纤维素的聚合度 DP 。

按照如下方法测量再生纤维的取代度 DS ：

将大约 400 毫克纤维切成 2~3 厘米的小段，然后放入装有 50 毫升水的 100 毫升锥形烧瓶中，并加入 1 毫升当量氢氧化钠 ($NaOH$ 1 N)。这些物料在室温下混合 15 分钟。用 0.1 当量的盐酸 (HCl 0.1 N) 溶液滴定过量的氢氧化钠。按照 §1.2 中的方法算出取代度数值 DS ，该值给出了纤维素中已转变为甲酸酯基团的醇官能团的百分数。

2.3 再生纤维的形态

用偏振光显微镜检验完整无损的初始单丝，然后进行磨耗。观察放在交叉放置的线性起偏振器与检偏振器之间的单丝，单丝的轴线与起偏振器和检偏振器平面相平行。

II. 制备纤维

1. 制备纤维素甲酸酯

按照如前述专利申请 $WO-A-85/05115$ 的方法，由纤维素、甲酸和亚磷酸制备纤维素甲酸酯。

为了制备纤维素甲酸酯，用下面的操作方式作为一个例子。在一个具有 Z 形搅拌臂的双夹套混合器中加入粉末状纤维素（其水含量与周围空气的湿度平衡）。然后加入亚磷酸和甲酸的混合物。此三种组分有比如如下



的比例：纤维素16%，亚磷酸（99%晶体）46%，甲酸38%（%重量）。所有组分混合1小时，混合温度10~15℃。在此情况下，比如，聚合度DP平均减少30%。改变甲酸的相对比例可以改变取代度。

将如此得到的纤维素甲酸酯溶液在含有Z形臂的混合器之外，通过挤出螺杆挤成直径约0.5毫米的液态灯芯草形状，并将其浸入室温的水中。这样通过凝固化和中和洗涤就得到了纤维素甲酸酯条，然后用温度约120℃的热空气将其干燥。不言而喻，这个方法只不过是个举例子。比如将该溶液挤到一个压辊上制造薄膜是完全可能的。

2、制造纺丝组合物

将这种纤维素甲酸酯的干条溶解在被研究过的溶剂中就得到了符合本发明的纤维素甲酸酯组合物。以下面的操作方法作为一个实例。在由1小时至几小时的不同时间内将此条状物浸在室温下的溶剂中。这时在装有Z形臂的双夹套混合器中加入此溶液前体。全部物料混合约1.5小时，该溶液的温度维持在20~25℃。在混合过程中必要时可加入一些助剂（无机盐或有机盐）。在混合的最后时刻，加上约800帕的真空以为该溶液脱气。这时借助于一个挤出螺杆将该溶液挤在一个装有活塞的储槽内。在挤出阶段维持约800帕的真空度。一种更快的实施方案是在75℃下将该溶液在混合器中维持2小时，然后在20℃下进行脱气阶段1小时。

3、该组合物的纺丝

3.1 按照所谓“非凝固液流体层法”技术（即

干喷湿纺法) 进行纺丝

将处于室温的溶液通过活塞从储槽挤到出料泵中, 出料泵在转动时将溶液连续地推压通过一个带滤芯的细过滤器和纺丝组件, 一直到纺丝泵。由纺丝泵出来将该溶液挤压通过位于过滤器前面的模头, 该模头有30、50或250个直径各为65或50微米的孔洞。因此从模头出来的挤出物由30、50或250根初始液体流组成。由每个孔中喷出的液体流所获得的模头出口速度在后面表1和表3中将其标为 V_F 。在由储槽到模头的进程中, 溶液逐渐达到所希望的纺丝温度(T_F)。此模头位于凝固浴上方几毫米处。在进入凝固浴之前, 由模头喷出的每根液流在非凝固剂流体层(比如一个空气层)中被拉伸。在凝固浴中形成了纤维素衍生物纤维。凝固浴例如是水基的, 水温(T_C)的范围根据所研究的纤维种类可以变化。在凝固浴的出口处, 如此形成的纤维通过一系列以水为洗涤液的洗涤浴, 最后卷到一个驱动机构上, 其牵拉速度在表1和表3中称作 V_{a1} 。洗涤浴的温度(T_1)一般高于凝固浴的温度, 但并非一定如此。在洗涤阶段, 纤维通过第二个驱动机构, 其牵拉速度在表1和表3中记作 V_{a2} 。该速度与模头出口速度之比(V_{a2}/V_F)决定了总的纺丝拉伸因子, 在表1和表3中记作 F_{EF} 。当 V_{a2} 和 V_{a1} 是不同数值时, 那么在两个驱动机构之间可以是拉伸纤维(若 $V_{a2} > V_{a1}$), 也可以是松弛纤维(若 $V_{a1} > V_{a2}$)。使用两个驱动机构不是限制性的, 本发明的方法可以只用一个驱动机构, 也可以使用多于两个的驱动机构。

3.2 湿法纺丝

纺丝的条件与前面的条件相同，不同之处在于，模头与凝固浴相接触，这就是说，没有非凝固剂流体层。

4、纤维素的再生

4.1 在凝固之后再再生

在最后一个驱动机构的出口处，湿的纤维素甲酸酯纤维在几秒钟之内通过一般是在室温下的再生浴，再生浴与纺丝步骤排成一线，内装比如一般为2~5%（重量）的氢氧化钠水溶液，用于再生纤维素，根据需要此浓度可以变化。然后再生过的纤维在水中洗涤，在它被卷绕之前在加热辊上进行干燥。

4.2 在凝固浴中再生

如同前一节那样进行操作，不同之处是凝固浴中装有氢氧化钠，这样它同时用于纤维的凝固与再生。

5、实例

按前述1~4步骤共进行了29次制备纤维的试验。这些试验的条件在表1和表3中给出，所制得纤维的（每股纤维包括30、50或250根初级单丝）性能在表2和表4中给出。所有这些试验都符合本发明。

表1和表2涉及按照干喷湿纺法技术进行的25次试验，表3和表4涉及按湿法技术进行的4次试验。

在表1和表3中涉及组合物（溶剂、添加剂、甲酸酯）配方的所有百分数都是与组合物总重量相比的重量百分数。

对溶剂和添加剂所用的缩写如下：

NMP : N - 甲基吡咯烷酮;
 DMSO : 二甲基亚砷;
 DMF : N, N - 二甲基甲酰胺;
 TBAB : 四丁基溴化铵;
 EG : 乙二醇。

在表1 和表3 中, 另外在表2 和表4 中所用的其它缩写及单位如下:

DP_c : 原料纤维素的聚合度DP ;
 DP_f : 组合物中呈甲酸酯形式纤维素的聚合度DP ;
 DS_f : 组合物中纤维素被甲酸酯基团的取代度DS (甲酰化度, 单位为%) ;
 T_F : 纺丝温度 (°C) ;
 V_F : 模头出口速度 (米/分) ;
 V_{a1} : 第一牵拉速度 (米/分) ;
 V_{a2} : 第二牵拉速度 (米/分) ;
 FEF : 总纺丝拉伸因子;
 T_1 : 洗涤温度 (°C) ;
 T_i : 纤度 (特) ;
 T : 强力 (厘牛顿/特) ;
 A_R : 断裂伸长率 (%) ;
 M_i : 初始模量 (厘牛顿/特) 。

这些试验的具体条件如下, 它们不同于上述的条件:

a) 干喷湿纺技术 (表1) :

- 对于试验1 ~1 1 以及1 3 ~2 3 , 模头上有2 5 0 个直径6 5 微米的孔; 对试验1 2 是2 5 0 个直径5 0 微米的孔; 对试验2 4 是5 0 个直径

6.5 微米的孔，而对试验2.5 是3.0 个直径6.5 微米的孔；

- 非凝固剂空气层厚度为5 ~6 毫米；
- 凝固浴中装有溶剂和添加剂总含量约1.2 %的水，溶剂及添加剂的相对比例与纺丝组合物相同，只是在试验1.0 的水中含有1.0 %的NMP 和8.6 %的CaCl₂ 而在试验1.4 的水中含有2.4 %的NMP 和少于0.5 %的CaCl₂；
- 藉助于氢氧化钠水溶液进行再生，对于试验1 ~ 2.3 该溶液含有5 %的NaOH；对试验2.4 和 2.5 含有2 %的NaOH；
- 在再生和洗涤之后，纤维在温度为105 ~120 °C下干燥；
- 因此如此得到的纤维对试验1 ~2.3 是含有2.5 0 根单丝的丝束；对试验2.4 为5.0 根单丝；对试验2.5 为3.0 根单丝；

b) 湿法技术 (表3)

- 对于试验1，模头含有2.5 0 个直径5.0 微米的孔，对试验2 有5.0 个直径6.5 微米的孔，而对试验3 和4 有5.0 个直径5.0 微米的孔；
- 凝固浴中装有含约1.2 %溶剂的水，如果使用的混合溶剂的相对比例与纺丝组合物的相同 (试验2)；
- 藉助于氢氧化钠水溶液进行再生，对于试验1，该溶液含有5 %的NaOH；对试验2 和3 含有2 %的NaOH；在试验4 的条件下，在凝固浴中直接使用2 %的NaOH；
- 在再生和洗涤后将纤维干燥，试验1 的干燥温度

为120 °C；试验2 为105 °C，而试验3 和4 为90 °C。

- 因此，如此得到的纤维对试验1 是包括有250 根单丝的丝束，对试验2 ~4 包括50 根单丝。

对所考虑的全部实例，所得到纤维（表2 及表4）的甲酸酯基取代度低于2%，聚合度基本上与对纺丝组合物所测得的聚合度（ DP_r ）相等。这意味着本方法对纤维素的聚合度DP 没有造成显著的下降。

当制备纤维素甲酸酯时，使用甲酸和99%的亚磷酸可以得到超过20%的取代度，并能使这些甲酸酯基团在纤维素的无定形区及结晶区同时均匀地分布。

其它一些得到纤维素甲酸酯的方法都是可能的。这些方法最好以溶液来实现，以使甲酸酯基团得到均匀分布。

在所有情况下，用来进行纺丝的组合物都形成一种溶液。添加剂溶解在此溶液中，有时与溶剂形成配合物。

在纺丝温度下静止时，这些溶液一点也不表现出各向异性，因此在此温度下它是各向同性的。在特定的温度范围内，在静止时，某些这类溶液可能会出现各向异性，但是所采用的纺丝温度总是在此范围之外。

当用非凝固剂流体层技术（干喷湿纺法）纺丝，并只用不含添加剂的纯溶剂时（表1 中试验16 和17），纤维素甲酸酯的含量最好超过20%（重量），因为对于更低的含量，这种纺丝就变得困难了。加入盐类，特别是氯化钙或氯化锂会使在一个较宽的甲酸酯含量范围内用于喷湿纺法纺丝，这个浓度范围是高于或低于20%达8个百分点以上。因此，对于干喷湿纺技术最好用

这种添加剂，除非溶剂是无添加剂的纯溶剂混合物（如表1的例15、18、19中用NMP + DMSO）。

按照本发明所制得的纤维与前述专利申请WO - A - 85 / 05115中的实例所述的各向异性纺丝组合物所得到的薄层相比，在形态上有很大不同。因为，本发明的纤维，其初级单丝在横断面上具有从圆周到圆心实际上是连续的形态。

藉此我们理解了这样一个事实，这些初级单丝并不包含着许多在该单丝轴的周围一个套一个的连续层。因此，在纤维之间进行摩擦时，本发明的纤维比前述专利申请WO - A - 85 / 05115中所述的纤维具有更好的抗原纤维化性能。

本发明的方法具有如下优点：

- 如果与粘胶丝或人造丝的方法相比较，在使用条件下本方法没有污染性；
- 本方法没有任何危险，比如不害怕有爆炸的危险，因为没有生成过氧化物；
- 本方法经济，因为它提高了纺丝速度，也提高了纤维素甲酸酯的含量；
- 本方法可在很宽的纤维素甲酸酯含量范围内使用，因此它可用于制造其纤度和机械性能在很大范围内变化的纤维；
- 所用的液体容易循环使用。

本发明的纤维具有如下的优点：

调节纤维素的聚合度及纺丝组合物中纤维素甲酸酯的含量，就能在很大限度内变化机械性能（强力、初始模量、断裂伸长率）和纤度。比如，藉此就能得到技术纤维，即具有其强力与初始模量值至少比人造丝要好的

高强度、高初始模量纤维。

本发明的组合物具有如下优越的特点：

- 水或/和醇的含量低于一种或几种溶剂重量的10%；
- 纤维素中甲酸酯基团 (DS_r) 的取代度 DS 高于30%。

当本发明的组合物用于制造技术纤维时，它最好至少有如下性能：

- 在纤维素甲酸酯中纤维素的聚合度 DP 至少等于500；
- 该组合物含有一种或几种选自碱金属卤化物、碱土金属卤化物、四烷基铵卤化物的化合物；
- 纤维素甲酸酯的含量至少等于18%。

还可更确切地说，当本发明的组合物被用来制造技术纤维时，它至少具有如下的性能：

- 该组合物含有氯化钙和/或氯化锂；
- 纤维素甲酸酯的含量至少等于20%；
- 纤维素甲酸酯中纤维素的聚合度 DP 至少等于600。

本发明的方法最好用来制造纤维（纺丝方法），它最好用一非凝固剂流体层来实施（干喷湿纺法），该流体层最好是空气层。

本发明的再生纤维素纤维至少具有如下性能：

- 其甲酸酯基取代度低于2%；
- 其断裂伸长率 A_R 至少等于8%。

当本发明的再生纤维素纤维是技术纤维时，它最好具有至少如下性能：

- 聚合度 DP 至少等于500；

- 强力至少等于40 厘牛顿/特;
- 初始模量至少等于1000 厘牛顿/特。

更确切地说这种技术纤维至少具有如下性能:

- 聚合度至少等于600;
- 强力至少等于50 厘牛顿/特;
- 初始模量至少等于1500 厘牛顿/特。

当然本发明不被限制在前面所述的实施例中。

可以使用在这些实例中所引用的以外的溶剂, 具体如N-甲基甲酰胺、N-甲基吗啉、 ϵ -己内酰胺、 δ 戊内酰胺、N-甲基己内酰胺、N-甲基戊内酰胺、 γ -吡咯烷酮、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、1,3-二甲基-3,4,5,6-四氢-2-嘧啶酮、四亚甲基亚砷; 作为添加剂可使用在实例中所引用的以外的四烷基铵卤化物, 具体如四乙基氯化铵、四丁基氯化铵、三丁基甲基氯化铵、三辛基甲基氯化铵。

另外, 本发明的组合物可以含有前述添加剂以外的添加剂。

“纤维素甲酸酯”一词除了表示纤维素中的醇基被甲酸酯基取代以外, 还包括了被不是甲酸酯的基团取代的情况, 例如酯基, 具体如乙酸酯基, 纤维素被这种其它基团取代的取代度最好低于10%。

表1：试验条件 (干喷湿纺技术)

试验 NO	纺丝组合物							纺丝条件					
	DFC	DPf	DSf (%)	溶剂种类 /%	添加剂种类 /%	纤维素中 甲酸酯含量 (%)	TF (°C)	VF (米/分钟)	TC (°C)	Va1 (米/分钟)	Va2 (米/分钟)	FEF 总计	T1 (°C)
1	1400	920	42	NMP/70	CaCl ₂ /8	22	69	41	4	124	135	3,3	13
2	1400	930	38	NMP/76	CaCl ₂ /7	17	73	48	6	128	130	2,7	50
3	1400	930	38	NMP/76	CaCl ₂ /7	17	53	52	48	128	130	2,5	50
4	1400	910	36	NMP/78	CaCl ₂ /8	14	51	41	8	82	82	2,0	11
5	1200	870	35	NMP/79	CaCl ₂ /9	12	60	59	8	130	130	2,2	50
6	500	480	42	NMP/63	CaCl ₂ /7	30	81	19	2	82	82	4,3	11
7	1400	850	36	NMP/65	CaCl ₂ /10	25	99	17	3	82	82	4,8	50
8	1400	960	40	NMP/69	CaCl ₂ /11	20	115	55	4	204	204	3,7	10
9	1400	610	37	NMP/66	CaCl ₂ /12	22	84	35	3	200	200	5,7	10
10	1400	610	37	NMP/66	CaCl ₂ /12	22	85	40	-4	200	200	5,0	10
11	1400	690	35	NMP/65	CaCl ₂ /12	23	94	28	2	160	160	5,7	10
12	1200	820	35	NMP/68	CaCl ₂ /11	21	91	53	2	159	159	3,0	50
13	1200	850	37	NMP/67	LiCl /8	25	104	28	2	120	120	4,3	50
14	1200	810	40	NMP/68	CaCl ₂ /6,6 LiCl /2,4	23	103	36	0	180	180	5,0	50
15	1200	840	37	NMP/64 DMSO/12	--	24	49	26	0	140	140	5,4	50

表1 (续)

试验 No	纺丝组合物							纺丝条件					
	DP _C	DP _F	DS _F (%)	溶剂种类 /%	添加剂种类 /%	纤维素中 甲酸酯含量 (%)	T _F (°C)	V _F (米/分钟)	T _C (°C)	V _{a1} (米/分钟)	V _{a2} (米/分钟)	FEF 总共	T _l (°C)
16	1200	780	41	NMP/73	--	27	44	16	0	80	80	5,0	50
17	1400	1110	44	DMSO/76	--	24	58	28	14	140	140	5,0	50
18	1400	1110	42	NMP/38 DMSO/38	--	24	58	34	0	150	150	4,4	50
19	1400	1100	42	NMP/45,2 DMSO/45,2	--	9,6	74	123	0	160	160	1,3	50
20	1400	1080	42	DMF/68,4	LiCl/7,6	24	95	37	0	160	170	4,6	10
21	1400	1150	42	DMF/80,8	LiCl/9,6	9,6	43	111	1	100	100	0,9	10
22	1400	970	31	NMP/80,8	LiCl/9,6	9,6	64	119	2	190	190	1,6	10
23	1400	1070	43	DMSO/66	TBAB/10	24	57	31	5	201	201	6,5	50
24	1200	850	36	NMP/83,4	CaCl ₂ /2 H ₂ O /6	8,6	0	40	23	40	40	1,0	10
25	550	500	40	NMP/75,2	CaCl ₂ /4 EG /6	14,8	49	36	21	40	40	1,1	20

表2：在表1 条件下得到的纤维性能

试验 No	T _i (tex)	T (cN/tex)	A _R (%)	M _i (cN/tex)
1	48,0	36,5	5,6	1550
2	45,7	37,5	7,2	1475
3	52,2	28,4	6,9	1386
4	51,1	30,6	8,7	1428
5	38,8	23,6	5,8	1304
6	52,7	37,5	9,5	1229
7	40,9	50,1	8,2	1644
8	39,7	44,1	7,9	1568
9	28,3	52,4	6,3	1937
10	32,7	51,0	6,1	1980
11	31,1	54,2	7,6	1921
12	32,5	48,6	7,3	1818
13	43,7	52,0	7,4	1939
14	42,4	42,3	6,2	1771
15	34,1	44,4	8,2	1678
16	42,0	44,0	8,7	1603
17	35,1	42,5	7,3	1654
18	40,8	38,9	7,0	1556
19	53,9	21,2	6,2	1078
20	40,5	45,5	7,8	1580
21	78,0	20,8	9,4	1007
22	46,0	21,4	5,3	1043
23	27,3	46,4	7,0	1697
24	13,5	18,9	11,9	979
25	11,9	17,6	12,3	989

表3：试验条件 (湿法)

试验 NO	纺丝组合物						纺丝条件						
	DP _C	DP _F	DS _F (%)	溶剂种类 /%	添加剂 种类/%	纤维素中 甲酸酯含量 (%)	T _F (°C)	V _F (米/分钟)	T _C (°C)	V _{a1} (米/分钟)	V _{a2} (米/分钟)	FEF 总共	T ₁ (°C)
1	550	420	41,5	NMP/83,7	-	16,3	30	50	30	60	70	1,4	30
2	1400	960	38,3	NMP/81,5	-	8,5	20	25	20	30	30	1,2	20
3	550	480	39,0	DMSO/10	-	9,0	30	75	30	40	60	0,8	50
4	550	480	39,0	DMSO/91	-	9,0	30	53	30	48	48	0,9	50

表4：在表3 条件下得到的纤维性能

试验 No	T_i (tex)	T (cN/tex)	A_R (%)	M_i (cN/tex)
1	55,7	14,3	8,7	888
2	11,2	15,4	12,2	843
3	10,3	15,9	6,7	937
4	8,7	11,4	14,3	636