[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
D01F 2/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97190439.1

[45]授权公告日 2001 年 10 月 3 日

[11]授权公告号 CN 1072284C

[22]申请日 1997.3.3
[21]申请号 97190439.1
[30]优先权
[32]1996.3.4 [33]AT [31]A407/1996
[86]国际申请 PCT/AT97/00041 1997.3.3
[87]国际公布 WO97/33020 德 1997.9.12
[85]进入国家阶段日期 1997.12.26
[73]专利权人 连津格股份公司
地址 奥地利连津格
[72]发明人 H·里夫 C·施雷普夫
[56]参考文献

CN1063726	1992. 8.19	D01D5/00
CN1135242	1996.11. 5	D01F2/00
DD218121	1985. 1.30	D01F2/00
US4246221	1981. 1.20	D01D5/06

审查员 姚 文

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 钟守期 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制造纤维素纤维的方法

[57]摘要

本发明涉及制造纤维素的方法,其中将纤维素在叔胺氧化物中的溶液通过喷丝 板的喷丝孔挤出,由此挤出长丝,挤出的长丝通过空气隙、凝固浴并通过牵引 装置引出,用此牵引装置将长丝牵伸,牵伸的长丝继续加工成纤维素纤维,牵 伸的长丝在继续加工时在纵向所承受的拉伸应力不超过 5.5cN/特。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 制造纤维素纤维的方法，其特征在于以下措施的组合：

－将纤维素在叔胺氧化物中的溶液通过喷丝板的喷丝孔挤出，由此挤出长丝，

－使挤出的长丝通过空气隙、凝固浴并通过牵引装置引出，用此装置牵伸长丝，

－将牵伸的长丝继续加工成纤维素纤维，和

－牵伸的长丝在继续加工时在纵向的拉伸应力不超过 5.5cN/特。

2. 按权利要求 1 的方法，其特征在于在继续加工时牵伸的长丝被切断并随后进行洗涤。

3. 按权利要求 1 或 2 的方法，其特征在于长丝从喷丝板到牵引装置这段距离的长度最多为 12 米。

4. 按权利要求 3 的方法，其特征在于长丝从喷丝板引到牵引装置这一段距离的长度最多为 1 米。

5. 按权利要求 1 的方法，其特征在于牵伸的长丝在继续加工时和在任选设置的切断之前被引导通过若干个串联的导丝辊，其中每一个导丝辊的速度均小于直接置于其前面的一个导丝辊的速度。

6. 制造纤维素纤维的方法，其特征在于以下措施的组合：

－将纤维素在叔胺氧化物中的溶液通过喷丝板的喷丝孔挤出，由此挤出长丝，

－使挤出的长丝通过空气隙、凝固浴并通过一个牵引装置引出，用此装置牵伸长丝，

－将牵伸的长丝继续加工成干燥的纤维素纤维，

－长丝从喷丝板引到牵引装置这一段距离的长度最多为 12 米；和

－牵伸的长丝在继续加工时和在任选设置的切断之前被引导通过若干个串联的导丝辊，其中每一个导丝辊的速度均小于直接置于其前面的一个导丝辊的速度。

7. 按权利要求 6 的方法，其特征在于长丝从喷丝板引到牵引装置这一段距离的长度最大为 1 米。

说　明　书

制造纤维素纤维的方法

本发明涉及制造纤维素纤维的方法．在此方法中，使纤维素在叔胺氧化物中的溶液通过喷丝板的喷丝孔挤出，由此挤出长丝，长丝通过空气隙、凝固浴并用牵引装置引出，用此牵引装置牵伸长丝，此牵伸的长丝继续加工成纤维素纤维．

作为粘胶法的替代方法，近年来报导了一系列方法，其中将纤维素在不生成衍生物的情况下溶解在有机溶剂、有机溶剂和无机盐的混合物或盐的水溶液中．由此溶液制备的纤维素纤维从 BISFA（人造纤维标准化国际局）得到属名 Lyocell． BISFA 将 Lyocell 定义为由有机溶剂通过纺丝方法得到的纤维素纤维．对于“有机溶剂” BISFA 理解为由有机化学品和水组成的混合物．“溶剂纺丝”意味着在无衍生化的条件下进行溶解和纺丝．

但至今只有唯一的一种制造属名为 Lyocell 的纤维素纤维的方法实现了工业化．在此方法中，应用 N－甲基吗啉－N－氧化物（NMMO）作为溶剂．这种方法例如在 US－A－4，246，221 中已有说明，且所提供的纤维以其高强度、高湿模量和高勾结强度为特征．但是由上述纤维制造的平面结构物，例如织物的可应用性由于在湿态下纤维有明显的原纤化倾向而受到极大的限制．对于原纤化可理解为在湿态中纤维在机械应力作用下沿着纤维纵向的开裂，由此纤维得到毛发状、皮毛状的外观．由这种纤维制造的、染色的织物在几次洗涤后严重丧失色强度．此外还会在磨擦边缘上或折皱边缘上形成亮条．原纤化的原因估计是由于纤维是由沿着纤维方向排列的原纤组成的，而在原纤之间只存在很小程度的横向联接．

WO 92/14871 描述一种制造具有减小原纤化倾向的纤维的方法．它通过将在纤维第一次干燥之前与纤维接触的所有浴的 pH 值调至最大为 8.5 来达到．

WO 92/07124 同样描述一种制造具有减小原纤化倾向的纤维的方法，按此方法将未干燥的纤维用一种阳离子聚合物处理．这种聚合物是带有咪唑基和氮杂环丁烷基的聚合物．此外还可用可乳化的聚合物，如聚乙烯或聚醋酸乙烯进行处理，或也可用二乙醛进行交联．

在“用 N－甲基吗啉－N－氧化物法的纤维纺丝（“spinning of fibres

through the N-Methylmorpho line-N-oxide process"), S.A. Mortimer和A. Peguy, Cellucon-Konferenz 1993, Lund,瑞典, 并发表在"纤维素和纤维素衍生物: 物理化学性质和工业应用"(Cellulose and Cellulose derivatives: Physico-chemical aspects and industrial applications", Ed. J. F. Kennedy、G.O. Phillips和P-O. Williams, Woodhead Publishing Ltd., 剑桥, 英国, 561 - 567页)的报告中论述到, 原纤化倾向随着牵伸增强而增大.

CH. Michels, R. Maron和E. Taeger的报告"TITK开发的胺氧化物工艺的特点"是在1994.9在德国Rudolstadt召开的"其它可选择的纤维素-制造, 加工和性能"的科学讨论会上的报告, 并发表在连津格报导, 1994年9月, 第57 - 60页中, 由其中可知, 在空气隙中纤维的张力和纤维的机械性能之间存在一定关系. 在同一个讨论会上P.Weigel、J. Gensrich和H.P Fink作的报告为"由胺氧化物溶液得到的纤维素纤维的结构形成", 此报告也发表在连津格报导, 1984年9月, 第31 - 36页中, 其中提出, 假如长丝在干燥时没有拉伸应力作用在其上, 则纤维的性能可得到改进.

DE - A - 42 19 658和EP - A - A 574 870中描述, 凝固出来的长丝的后牵伸对纤维的纺织工艺性能, 特别是对它的伸长有不利影响.

从WO 96/18760已知纤维素长丝, 它具有强度50 - 80cN/特, 断裂伸长6 - 25 %, 断裂时间至少300秒/特. 在制造这种长丝时它承受5 - 93cN范围的张力. 已表明这种纤维显示出低的原纤化倾向.

事实表明, 众所周知的属名为Lyocell的纤维素纤维在纤维性能和原纤化倾向方面仍有改进的余地, 本发明特别提出的任务是, 提供一种方法, 用该方法制造改进性能的纤维, 其中所谓的拉伸断裂功得到改善, 它是纤维强度(已调温调湿)和伸长(已调温调湿)的数学乘积.

在制造纤维素纤维的方法中, 这些目的通过以下措施的相互配合达到:

- 将纤维素在叔胺氧化物中的溶液通过喷丝板的喷丝孔挤出, 由此挤出长丝,

- 挤出的长丝通过空气隙、凝固浴并通过牵引装置引出, 用此装置牵伸长丝,

- 将牵伸的长丝继续加工成纤维素纤维, 其中

- 牵伸的长丝在继续加工时在纵向的拉伸应力不大于5.5cN/特.

事实表明, 好的纤维性能可通过下述方式极简单地达到: 被牵伸的长

丝的继续加工，例如将叔胺氧化物从长丝中洗出、以及上油后处理，特别是在继续加工过程中长丝的传输，在尽可能小的长丝张力下进行，其中拉伸应力不超过 5.5cN/特.

按本发明的意义，“继续加工”的概念包括长丝传输在内的对长丝所进行的所有步骤，在此之后长丝通过牵引装置的第一个支承点.

被牵伸长丝在继续加工中切断并随后洗涤，这是有利的. 事实进一步表明，长丝从喷丝板引到牵引装置这一段距离的长度对纤维性能的影响是，这段距离愈短，纤维性能愈好. 本发明方法的一个优选实施方案是，这段距离最大为 12 米，特别是最大为 1 米.

此外，本发明还涉及制造纤维素纤维的方法，此方法以下列措施的组合为特征:

- 将纤维素在叔胺氧化物中的溶液通过喷丝板的喷丝孔挤出，由此挤出长丝，

- 使挤出的长丝通过空气隙、凝固浴并通过牵引装置引出，用此装置牵伸长丝，

- 将牵伸的长丝继续加工成干燥的纤维素纤维，其中

- 长丝从喷丝板引到牵引装置这一段距离的长度最大为 12 米，特别是最大为 1 米.

事实进一步证明，有利的是，牵伸的长丝在继续加工和在进行任选设定的切断之前，通过若干个串联的导丝辊，其中每一个导丝辊的速度小于直接置于它前面的导丝辊速度.

按本发明的方法，可加工所有已知的纤维素纺丝原液. 这样的纺丝原液可含 5 % 和 25 % 之间的纤维素. 优选纤维素含量为 10 % 和 18 % 之间. 可采用硬木材或软木材作为制造浆粕的原料，其中浆粕的聚合度可在工业上通用的商品范围. 事实说明，较高的浆粕分子量纺丝性能较好. 纺丝温度按浆粕的聚合度和溶液浓度可在 75 ℃和 140 ℃之间，并且对每一种浆粕和每一种浓度都可用简单方法进行优化.

以下对测试方法和本发明的优选实施方案进一步予以说明.

原纤化的判断

纤维在洗涤过程或在后整理过程中在湿态下的相互磨擦可通过下列试验进行模拟: 将 8 根纤维与 4ml 水放入一个 20ml 的样品瓶中，用波恩（德国） Gerhardt 公司制造的 RO - 10 型实验室振荡器进行 9 小时 12 级振

荡．然后用显微镜以数数的方法数出每0.276mm的纤维长度上有多少根原纤来判断纤维的原纤化性能．

织物数据

调温，调湿，按BISFA－规程“粘胶、莫代尔(Modal)、铜氨(cupro)、Lyocell、醋酸和三醋酸短纤维和棉条的国际公认的试验方法”(1993年出版）测定纤维强度和伸长．

勾结强度和伸长的测定（调温调湿）

勾结强度的测定是用两根纤维形成一个线圈，对此线圈进行拉力试验，考虑在线圈中断裂的纤维，求出平均值．

勾结强度和伸长的测定采用一种振动仪(Vibroskop)，这是连津格公司(Lenzing AG)制造的纤度测定仪结构形式，它根据振动方法无损测定纤度，并采用一种Vibrodyn仪器，这是用恒定的形变速度对单纤维进行拉伸试验的仪器．

作为标准气候条件，空气温度为20℃，相对空气湿度为65％．

实施例1

将亚硫酸盐－和硫酸盐法浆粕的15％纺丝液（9％水，76％NMMO）在125℃用喷丝板进行纺丝，喷丝板有100个喷丝孔，孔径为100μm．纺丝原液的吐出量为每分钟0.017g/孔．单根长丝纤度为1.9分特．

长丝通过空气隙进入凝固浴，并通过导丝辊引出，用此导丝辊对长丝施加张力，由此长丝在空气隙被牵伸．通过导丝辊后，长丝即刻进行切断，然后洗净胺氧化物，上油后处理并干燥．长丝进行无张力的继续加工．所得到的纤维的纺织参数列于表1．

实例2（比较）

类似于实例1，所不同的是长丝通过导丝辊，即第一支承点后，不马上切断，而继续引到另一导丝辊上，此导丝辊与第一导丝辊距离为2.2米．第二导丝辊的速度是这样调节的，使长丝束在第一个和第二个导丝辊之间的张力在11.6cN/特以下．

在通过第二导丝辊后，长丝马上切断，然后再洗净胺氧化物、上油后处理和干燥，以此进行继续加工．这样长丝在第一个支承点后不是无张力地进行继续加工．得到的纤维的纺织参数列于表1．

表 1

	实例 1	实例 2
丝束的张力(cN/特)	0	11.6
调湿调温强度(cN/特)	37.5	34.3
调湿调温伸长(%)	15.0	10.8
勾结强度(cN/特)	20.9	18.8
勾结伸长(%)	5.8	4.1
原纤	14	29
拉伸断裂功	562	370

“原纤”一栏是纤维长度为 276μ m 上原纤的平均数. 拉伸断裂功是强度（调湿调温）和伸长（调湿调温）的数学乘积.

表 1 说明，纤维在无张力下继续加工可得到性能较好的产品. 在此性能中特别强调的是较低的原纤数和提高的拉伸断裂功.

实例 3

组成如实例 1 的纺丝原液在 120 ℃通过具有孔径为 100μ m 的一个喷丝孔的喷丝板进行挤出纺丝，长丝的单根丝纤度为 1.8 分特. 对所制备的长丝进行试验，了解牵伸应力如何影响原纤化倾向，其中对长丝用不同重量加载，并且变化加载时间. 结果列于表 2 .

表 2

试验号	负荷 (cN/特)	时间（秒）	原纤维数
A	2.2	10	1
B	2.2	600	4
C	5.6	10	3
D	5.6	600	8.9
E	10.9	10	7
F	10.9	600	12

试验 E 和 F 是比较试验. 从表 2 可见，负荷愈大和作用于长丝的时间愈长，则原纤化倾向愈加明显.

实例 4

类似于实例 1，但是改变从喷丝板到导丝辊的距离. 其结果列于表 3 .

表 3

	试验 1	试验 2	试验 3
喷丝头/导辊的距离（米）	12	25	48
纤度（分特）	1.30	1.39	1.29
调湿调温强度(cN/特)	34.8	32.7	34.5
调湿调温伸长(%)	11.8	11.6	11.1
原纤维	38	38	41
拉伸断裂功	403	379	383

表 3 的结果说明，长丝被引导至牵引装置（导丝辊）的距离的长度影响纤维的拉伸断裂功，即当这段距离大于 12 米时，拉伸断裂功强烈减小.