

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97180817.1

[45] 授权公告日 2002 年 6 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1086428C

[22] 申请日 1997. 10. 15

[21] 申请号 97180817.1

[30] 优先权

[32] 1996. 10. 18 [33] FR [31] 96/12871

[86] 国际申请 PCT/EP97/05676 1997. 10. 15

[87] 国际公布 WO98/17848 法 1998. 4. 30

[85] 进入国家阶段日期 1999. 6. 18

[73] 专利权人 米什兰研究和技术股份有限公司

地址 瑞士格朗日-帕克特

[72] 发明人 让-保罗·梅拉地 里马·休斯顿

弗拉斯季米尔·齐泽克

[56] 参考文献

CN1197194A 1998. 11. 4 D01F2/28

CN1205746A 1999. 1. 20 D01F2/00

CN121112914A 1999. 3. 17 D01F2/02

CN1240488A 2000. 1. 5 D01F2/00

CN1244222A 2000. 2. 9 D01F2/02

审查员 姚文

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 于辉

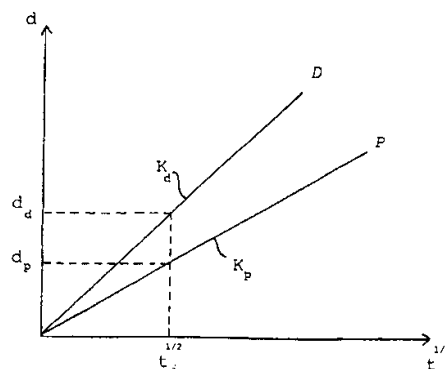
权利要求书 2 页 说明书 27 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 对基于纤维素物料的液晶溶液进行纺丝的方法及由该方法达到的纺丝制品

[57] 摘要

本发明涉及用于以纤维素物料为基料的液晶溶液的水凝结剂,其特征在于:它含有水和至少一种添加剂;当它与所说的溶液相混合时,凝结剂在溶液中的扩散动力学(扩散前沿 D)和纤维素物料在所说凝结剂的作用下的沉淀动力学(沉淀前沿 P)满足下面的关系式: $0.55 < K_p/K_d \leq 1$, K_d 和 K_p 分别代表扩散因子和沉淀因子(各自的“菲克”直线的斜率),以 $\mu\text{m}/\text{s}^{1/2}$ 为单位,其中扩散动力学和沉淀动力学是在 20% (重量) 添加剂含量下的“凝结试验”中用显微镜进行测试的。本发明也涉及采用本发明的凝结剂将基于纤维素物质的液晶溶液进行溶液纺丝的方法,特别是“干态-喷射-湿态纺丝”方法,以及由这种方法而制备的纺丝制品、纤维或薄膜。

菲克线图



ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、对基于纤维素物料的液晶溶液进行纺丝以获得纺丝制品的方法，其特征在于该方法是采用一种凝结剂而实施的，该凝结剂具有下述特征：

- 它含有水和至少一种添加剂；
- 当它与所说的溶液相混合时，凝结剂在溶液中的扩散动力学和纤维素物料在所说凝结剂的作用下的沉淀动力学满足下面的关系式：

$$0.55 < K_p/K_d \leq 1$$

K_d 和 K_p 分别代表扩散因子和沉淀因子，即各自的“菲克”直线的斜率，以 $\mu\text{m/s}^{1/2}$ 为单位，其中扩散动力学和沉淀动力学是在 20% 重量添加剂含量下的“凝结试验”中用显微镜进行测试的。

2、根据权利要求 1 的方法，其特征在于存在以下关系式：

$$K_p/K_d > 0.65$$

3、根据权利要求 2 的方法，其特征在于存在以下关系式：

$$K_p/K_d > 0.75$$

4、根据权利要求 1 至 3 任一项的方法，其特征在于存在以下关系式：

$$K_p > 20$$

5、根据权利要求 4 的方法，其特征在于存在以下关系式：

$$K_p > 30$$

6、根据权利要求 1 的方法，其特征在于添加剂选自甲酸、乙酸和磷酸的铵盐，这些化合物的混盐或这些化合物的混合物。

7、根据权利要求 1 的方法，其特征在于纺丝溶液是基于溶解在至少一种磷酸中的甲酸纤维素。

8、根据权利要求 1 的方法，其特征在于纺丝溶液是基于直接溶解在至少一种磷酸的纤维素。

9、根据权利要求 7 的方法，其特征在于添加剂为正磷酸氢二胺 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 。

10、根据权利要求 1 的方法，其特征在于它是一种被称为“干态—喷射—湿态纺丝”的方法。

11、根据权利要求 10 的方法，其特征在于纺丝制品在形成过程中所通过的凝结剂的深度大于 20 毫米。

12、根据权利要求 10 的方法，其特征在于凝结剂的温度大于 10 °C。

13、根据权利要求 1—12 任一项的方法而制备的纺丝制品。

说明书

对基于纤维素物料的液晶溶液进行纺丝的方法及 由该方法得到的纺丝制品

本发明涉及纤维素物料，即纤维素或纤维素衍生物，涉及基于这种纤维素物料的液晶溶液，特别是在凝结之后能够得到纺丝制品如纤维或薄膜的可纺丝加工的溶液，涉及这些纺丝制品自身，以及还涉及制备这些纺丝制品的方法。

更具体地，本发明涉及适用于凝结基于纤维素物料的液晶溶液的水凝结剂，和所述凝结剂特别是在纺丝过程中用于凝结所述溶液的用途，以及具有意想不到的综合力学性能的新型纤维素纤维。

长期以来人们已经知道要通过纺丝的方法获得具有高的或非常高的力学性能的纤维，液晶溶液的制备是必不可少的，特别是参见例如涉及芳基聚酰胺纤维的美国专利申请 No.3 767 756 和涉及芳基聚酯纤维的美国专利申请 No.4 746 694。将纤维素的液晶溶液特别是通过被称为“干态—喷射—湿态纺丝”的工艺进行纺丝也可以得到具有高力学性能的纤维，例如 PCT 申请 PCT/CH 85/00065 和 PCT/CH95/00206 所描述的针对基于纤维素和至少一种磷酸的液晶溶液所采用的方法。

PCT 申请 PCT/CH85/00065，公布号为 WO85/05115，或它的同含义专利 EP-B-179 822 和 US-A-4 839 113 描述了通过纤维素与甲酸和磷酸的反应而得到基于甲酸纤维素的纺丝溶液，这些溶液处于液晶状态。这些专利文献也叙述了通过所谓的“干态—喷射—湿态纺丝”技术将这些溶液进行纺丝以得到甲酸纤维素纤维，以及由这些甲酸纤维再生得到纤维素纤维。

PCT 申请 PCT/CH95/00206，公布号为 WO96/09356，描述了一

种为了得到液晶溶液，在没有甲酸的情况下于一种溶剂中直接溶解纤维素的方法，该溶剂含有超过 85%（重量）的至少一种磷酸。这种溶液纺丝后所得到的纤维为非再生纤维素纤维。

与常规纤维素纤维，例如人造纤维或纤维胶纤维相比较，或与其它的非纤维素纤维，例如尼龙或聚酯纤维如所有由光学各向同性液体而制得的纺丝纤维相比较，这两个专利申请 WO85/05115 和 WO96/09356 所描述的纤维，其特征在于它们具有更为有序的或取向的结构，这是因为它们是从具有液晶特性的纺丝溶液而制备的。它们在拉伸下具有非常高的力学性能，特别是韧度达到 80 至 120 cN/tex（厘牛顿/特克斯）或更高，而且起始模量可以达到 2500 至 3000 cN/tex。

然而，为了得到具有很高力学性能纤维的上述两个专利申请所描述的工艺方法都具有共同的缺点：凝结过程是在丙酮中进行的。

目前丙酮是一种较便宜的挥发性产品，但也存在有爆炸性的危险，需要特殊的安全防护措施。这些缺点也并不是丙酮所特有的，对纺丝工业中所用到的大量有机溶剂特别是作为凝结剂的溶剂来说这些是都共有的缺点。

因此，完全需要寻找一种丙酮的替代物，从工业的角度看它作为凝结剂来替代丙酮具有更多的优点和更易于使用，即使是以牺牲所得纤维的某些力学性能为代价也在所不惜，特别是前述非常高的力学性能可能对某些技术应用来说是过高了。

虽然用水替代丙酮来凝结上述两个专利申请 WO85/05115 和 WO96/09356 所描述的液晶溶液在技术上已经被证明是可行的，但经验表明与上述专利申请所描述的过程相比，用水替代丙酮会给纺丝带来一些困难，而且所得的纤维素纤维的韧性非常低，其韧度几乎从不超过 30—35 cN/tex，当所得的纤维进行处理后，例如经过特别高拉

伸应力的处理，其韧度大多也仅达 35—40 cN/tex，这些都对最终产品的质量是不利的。这种 30—40 cN/tex 的韧度值比人造丝型的普通纤维的已知的韧度值（40—50 cN/tex）还要低，而后者却是从非液晶性的纺丝溶液，即光学各向同性的溶液中得到。

因此，对于基于纤维素物料的纺丝液晶溶液，水已经被证明是一种不能够制备对例如用于增强橡胶制品或轮胎的许多技术应用来说具有令人满意的力学性能，特别是与通用的人造纤维相比具有至少相同韧性的纤维的凝结剂。

本发明的第一个目标是提供一种新型的水基凝结剂，从工业的角度看它比丙酮具有更多的优点，也比单独采用水作为凝结剂更为有效，它能够制造韧性和模量与只采用水而凝结得到的纤维相比基本上都得到提高的纤维。

本发明的能够凝结基于纤维素物料的液晶溶液的凝结剂，其特征在于以下几个方面：

- 它含有水和至少一种添加剂；
- 当它与所说的溶液相混合时，凝结剂在溶液中的扩散动力学和纤维素物料在所说凝结剂的作用下的沉淀动力学满足下面的关系式：

$$0.55 < K_p/K_d \leq 1$$

K_d 和 K_p 分别代表扩散因子和沉淀因子（各自的“菲克”直线的斜率），以 $\mu\text{m/s}^{1/2}$ 为单位，其中扩散动力学和沉淀动力学在 20%（重量）添加剂含量下的“凝结试验”中用显微镜进行测试。

本发明也涉及在本发明的凝结剂的作用下将基于纤维素物料的液晶溶液进行纺丝以得到纺丝制品的方法，和涉及由该方法而得到的任何纺丝制品。

本发明的另一个目标是提供一种新型的纤维素纤维，它可以按照本发明的方法进行制备；这种新型纤维与通常的人造纤维相比具有大于或至少相同的韧性，具有相互之间可比较的疲劳强度，以及明显高于后者的起始拉伸模量。

本发明的纤维素纤维具有以下特征：

- 其韧度 T 大于 40 cN/tex ；
- 其起始拉伸模量 Im 大于 1200 cN/tex ；
- 在 3.5% 压缩比和拉伸应力为 0.25 cN/tex 下的“棒条试验”（bar test）中经过 350 个疲劳周期后，其断裂负载的降低率 ΔF 小于 30% 。

本发明还涉及以下产品：

— 含有例如缆线、合股线、相互之间捻在一起的复丝纤维的至少一种本发明纺丝制品的增强组合件，这种增强组合件例如可以是混合材料和复合材料，即有可能与本发明纺丝制品属不同材质材料的组合件。

— 由本发明的至少一种纺丝制品和/或一种组合件而增强的制品，这些制品例如可以是橡胶制品或塑料制品，例如以橡胶或塑料为材质的板材、条带、管材或轮胎，特别是轮胎骨架增强材料。

本发明及其优点将通过下面的描述和非限制性的实施例，以及说明书所附的图 1 和图 2 得到详细的说明。

图 1 是“菲克”图，图 2 同样也是“菲克”图，但同时给出了本发明凝结剂（ K_p 和 K_d ）和只用水为凝结剂（ K_{pe} 和 K_{de} ）的菲克直线。

I、采用的测量和试验方法

I-1、取代度

由纤维素衍生物例如甲酸纤维素而再生得到的纤维的取代度（DS）是按照已知的下述方式进行测定的：将大约 400 毫克的纤维剪成长度为 2—3 厘米的小段，然后准确称其重量并放入含有 50 毫升水的 100 毫升锥形烧瓶中。加入 1 毫升标准的苛性碱溶液（1N NaOH）。在室温下将此混合物混合 15 分钟。这样就将在连续纤维上原本耐再生处理的剩余的基团转变为羟基，从而使纤维素完全得到再生。过量的氢氧化钠用十分之一当量的盐酸溶液（0.1N HCl）进行滴定，从而计算出取代度。

I-2、溶液的光学性能

溶液的光学各向同性或光学各向异性是通过将一滴测试溶液滴在一台光学极化显微镜的线型十字交叉的极化器和分析器之间并随后观察溶液在室温下和在静止，也就是在无动态应力下的状态而测定的。

现已知，光学各向异性溶液，亦称为液晶溶液，是一种能够极化光线的溶液，也就是说当它被滴在线型十字交叉的极化器和分析器之间时是能够允许光线通过其中（出现有颜色的条纹）。光学各向同性溶液，也就是非液晶溶液，是一种在相同的条件下不具有上述极化功能的溶液，显微镜的观察区仍呈黑色。

I-3、纤维的力学性能

“纤维”一词在这里是指复丝纤维（亦称为“纺丝纱线”），我们知道它们是由大量的细径的原始细丝（低的线密度）所构成的。以下所有力学性能的测试都是以经过一定条件下预调理的纤维为对象的。这里“经过一定条件下预调理”是指纤维在测试之前在按照欧

洲标准 DINEN20139（温度为 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ ，湿度 $65 \pm 2\%$ ）的标准气氛中存放至少 24 小时。对于纤维素物料的纤维来说，这种预调理可以使它们的湿气含量稳定地保持在低于 15%（重量）干态纤维重量的水平上。

纤维的线密度的测定是称量至少三个样品的重量，每个样品的长度为 50 米。线密度以特克斯（tex）为单位（每 1000 米长的纤维的克数）。

拉伸试验下的力学性能（韧性、起始模量和断裂伸长率）采用 Zwick GmbH & Co（德国）1435 型或 1445 型拉伸仪按照已知的方法进行测定。在获得一较低的起始的保护性扭曲后（扭角约 6° ），纤维的拉伸超过起始长度 400 毫米，表观拉伸速度为 200 毫米/分钟，或如果断裂伸长率不超过 5% 时，表观拉伸速度为 50 毫米/分钟。所有的结果取 10 次测试的平均值。

韧度 T（断裂时的负载力除以线密度）和起始拉伸模量 I_m 均以 cN/tex （厘牛顿/特克斯）为单位。起始模量 I_m 被定义为力—伸长曲线上的线性部分的斜率，该直线部分在标准预拉伸为 0.5 cN/tex 后出现。断裂伸长率 E_b 以百分数（%）计。

I-4、凝结试验

三元体系（聚合物/溶剂/凝结剂）中的凝结机理在文献中已有报道，例如参见《纺织研究杂志》1966 年 9 月 813—821 页（Textile Research Journal, Sept. 1966, pp. 813-821），该文以硫酸中的聚酰胺溶液为研究对象。

“凝结剂”一词已知是用来描述使溶液发生凝结的一种试剂，也就是能够快速沉淀溶液中聚合物的试剂，换句话说，能够使聚合物快速从溶剂中分离的试剂；凝结剂必须是聚合物的非溶剂，同时也必

须能够与聚合物的溶剂很好地混溶。

对于例如上述两个专利申请 WO85/05115 和 WO96/09356 所描述的基于纤维素物料的液晶溶液，当凝结剂例如丙酮或水加入到所说的溶液中时，通常观察到的不是仅有一个前沿，而是两个不同过程的两个前沿：第一个前沿，称为“扩散前沿”，第二个前沿，称为“沉淀前沿”。扩散前沿对应的是在纤维素物料不发生沉淀的情况下凝结剂在溶液中简单的扩散过程，而沉淀前沿则完全对应于凝结过程，也就是说对应于纤维素物料在凝结剂的作用下的沉淀过程，两个前沿的中间区则被凝结剂简单地填充和膨胀，但仍未发生凝结（在极化光下呈黑色区，失去液晶的色泽）。

这两个前沿基本上按照传统的“菲克”扩散定律进行扩展，也就是说，由凝结剂的渗透而产生的界面的移动“d”（扩散界面或沉淀界面，视情况而定）与时间“t”的平方根成正比，满足下面的关系式：

$$d = Kt^{1/2}$$

因子 K 的单位为 $\mu\text{m}/\text{s}^{1/2}$ （微米/秒^{1/2}）。

因此，对应于上述两个前沿则有两个因子：扩散因子 K_d （第一，扩散，前沿），和沉淀因子 K_p （第二，沉淀，前沿），当沉淀前沿的扩展速度与扩散前沿相同时， K_p 几乎等于 K_d ；换句话说，在一个给定的时间“ t_i ”下有两个（界面的）移动值，扩散过程的“ d_d ”和沉淀过程的“ d_p ”，此时 $d_p \leq d_d$ 。

上述的因子 K 分别为各自的“菲克”直线 $d = Kt^{1/2}$ （扩散直线和沉淀直线）的斜率，可从按照下述方式实施的显微镜记录过程而得到的“菲克”图上通过简单的画图法而得到。

静态系统中的凝结过程的研究采用带有摄像镜头的光学极化显

显微镜或光学差示干涉显微镜（Olympus BH2 型）来进行。将少量液晶溶液例如用刮刀的尖端在玻璃幻灯片上展开，然后用盖玻片盖上，将盖玻片下溶液的厚度校准到所说盖玻片的厚度（透镜校正），即例如 0.170 毫米；然后使凝结剂与该溶液样品进行接触，方法是例如用移液管或注射器将凝结剂以足以覆盖样品整个表面的量滴在盖玻片上。

边观察边记录凝结剂在溶液中的扩展行为，即作为时间“ t ”的函数的扩散前沿和沉淀前沿的扩展情况。测试是在室温（约 20°C ）下进行的，这样可以确保（两者之间的）差异足以能够恰当地观察到两个前沿的扩展情况；如果这种差异不大明显，特别是对于沉淀前沿而言，则应当更换样品。对于每一对样品（凝结剂/液晶溶液），至少进行三个不同样品的实验以取 K_p 和 K_d 的平均值。

不论是不是属于本发明，一般情况下在进行含有添加剂的凝结剂水溶液的试验中，在凝结剂中所说添加剂的试验用量为固定的 20 %（占凝结剂总重量的百分数）。

对于给定的一对（凝结剂/溶液），可能会观察到沉淀前沿的扩展与扩散前沿相比较存在一个初始的滞后，以“ t_{p0} ”来表示（在零沉淀深度“ d_p ”下测得），或甚至是扩散前沿也有一个滞后（一条或甚至两条“菲克”直线不经过原点）。这种滞后通常在 0.1 至 1 秒之间，可能是由测试产品自身造成的，但大多情况下与凝结试验的操作状态有直接的关系。这种现象不影响前面的观察结果，这种滞后的存在对曲线的斜率 K_d 和 K_p 不产生任何影响，也不影响 K_p/K_d 的比值。

还有可能看到表示扩散前沿和沉淀前沿扩展状况的曲线 $d = f(t^{1/2})$ 只有在接近于原点附近，即在低移动值“ d ”时呈一直线；在这种情况下，这些曲线通常被看作是直线， K_p 和 K_d 值取决于这些曲线的起始端的斜率，这一情况对结果没有任何显著的影响。

图 1 是例如本发明的凝结剂在与基于纤维素物料的液晶溶液作用时所得到的“菲克”图。根据扩散直线 D（斜率 K_d ）和沉淀直线 P（斜率 K_p ）的斜率来计算 K_p/K_d 的比例。特别值得一提的是，在某一给定的时间“ t_i ”，如果两条直线未重合，则存在有两个移动值，扩散的移动值 d_d 和沉淀的移动值 d_p 。该图只是用于说明的简图，没有给出各个“ d ”和“ t ”的具体数值，但这些数值与许多参数有关，例如液晶溶液中纤维素的浓度，或凝结剂中添加剂的特性。

I-5、耐“棒条试验”的能力

“棒条试验”是一种简单的用于测定纤维疲劳强度的试验。

在该试验中，采用预先经过调理的短纤维（长度至少 600mm）为样品，测试温度条件为室温（约 20℃）。在由固定在其一个自由末端上的恒重物而施加的 0.25 cN/tex 拉伸力的作用下，该长度的纤维沿一个抛光钢材的棒条被拉伸，并以约 90 度的角度缠绕在棒条上。该长度纤维的另一端所固定的一台机械装置确保了受拉伸力作用的，在钢质棒条上重复缠绕的纤维在确定的频率（每分钟 100 转）和间距（30 毫米）下呈交替式的直线运动。含有纤维的轴的垂直面与含有棒条的垂直面基本上一直是相互垂直的，而后者本身则是水平方向的。

棒条直径的选择应使纤维的细丝在经过在棒条上每缠绕一周后产生 3.5% 的收缩。举例来说，对于细丝的平均直径为 13 微米（或细丝的平均线密度为 0.20 tex，纤维素的密度为 1.52）的纤维，棒条的直径应选用 360 微米。

在 350 个周期后终止测试，经过疲劳试验后的断裂负载力的降低率 ΔF 按照下面的方程式计算：

$$\Delta F \text{ (}\%) = 100 [F_0 - F_1] / F_0$$

F_0 为疲劳试验之前纤维的断裂负载力, F_1 为疲劳试验后纤维的断裂负载力。

II、 发明实施条件

首先介绍基于纤维素物料的液晶溶液的制备条件 (II-1), 随后介绍将这些溶液进行纺丝制备纤维的条件 (II-2)。

II-1、溶液的制备

液晶溶液是按照已知的方式, 将纤维素物料在一种被称为“纺丝溶剂”的适当的溶剂或混合溶剂中进行溶解而制备的, 例如如上述专利申请 WO85/05115 和 WO96/09356 所给出的方法。

这里“溶液”按照已知的方式被理解为一种均相的液体组合物, 其中肉眼观察不到有任何固体颗粒的存在。“液晶溶液”被理解为在室温 (20°C) 和静置条件下, 即没有任何动态应力的作用下的一种呈光学各向异性的溶液。

本发明的凝结剂优选用于凝结含有至少一种酸的液晶溶液, 酸优选为甲酸、乙酸、磷酸或这些酸的混合物。

本发明的凝结剂优先用于凝结:

— 基于至少一种磷酸的纤维素衍生物的液晶溶液, 这些溶液特别地是纤维素酯尤其是甲酸纤维素的溶液, 例如如上述专利申请 WO85/05115 所描述的将纤维素、甲酸和磷酸 (或基于磷酸的一种液体) 混合而制备的溶液, 甲酸为进行酯化的酸, 磷酸为甲酸纤维素的溶剂;

— 基于至少一种磷酸的纤维素的液晶溶液, 例如如上述专利申请 WO96/09356 所描述的直接将纤维素, 即非衍生的纤维素溶于一种

含有超过 85%（重量）的至少一种由下面的通式所表示的磷酸的适当的溶剂中而制备的溶液：

$$[n(\text{P}_2\text{O}_5), p(\text{H}_2\text{O})], \text{ 其中 } 0.33 < (n/p) < 1.0$$

起始的纤维素可以是各种已知的形态，特别是粉末形态，例如将未加工的纤维素板材进行粉磨而得到的粉末。其初始水分含量优选低于 10%（重量），和其聚合度 DP 在 500 至 1000 之间。

制备溶液的适当的混合方法为本专业技术人员所熟知：他们必须优选在一个可控的速度下将纤维素和酸正确地进行捏合和混合，直到得到溶液。混合例如可以在一台含有 Z 形状机械臂的混合机或一台含有连续螺杆的混合机上进行。这些混合机优选配有真空排空设备和加热冷却设备以有可能来调节混合物和其中物料的温度，以便于例如加快溶解过程或在制备过程中控制溶液的温度。

举例来说，对于一种甲酸纤维素溶液，可以采用下述的操作方法：将正磷酸（99% 结晶度）和甲酸的适当比例的混合物加入到一台含有 Z 形状机械臂和挤出螺杆的双灌注式混合机中。然后加入粉状纤维素（其湿气含量与周围空气的湿度相平衡）；将整个物料在例如约 1 至 2 个小时的时间内混合，混合物的温度保持在 10 至 20°C 之间，直至得到一个溶液。按照同样的方式可以得到专利申请 WO96/09356 所描述的溶液，例如用多聚磷酸来代替甲酸。

由此得到的溶液可用于纺丝，并可例如通过安置在混合机出口处的挤出螺杆的手段直接传送到纺丝仪器中以便在那里进行纺丝，除了进行例如通常的排气或过滤步骤外不再需要任何其它预先的传送步骤。

II-2、溶液纺丝

离开混合和溶解装置后，溶液按照已知的方式被传送到纺丝区，在这里溶液进入一个纤维胶泵中。通过该纤维胶泵的作用，溶液被挤出通过至少一个前面有过滤装置的喷丝头。在传送到喷丝头的过程中，溶液逐渐被加热到所需的纺丝温度。

每个喷丝头可以含有不同数目的挤出毛细管通道，例如用于薄膜纺丝的单个的狭缝型毛细管，或用于纤维纺丝情况下的几百个毛细管，如圆筒形状的毛细管（例如直径为 50 至 80 微米）。从现在起我们讨论的将是多束纤维纺丝的一般情况。

离开喷丝头后得到的是溶液的液体挤出物，其上形成了数目不同的原始液体的纹理（vein）。溶液纺丝优选采用“干态—喷射—湿态纺丝”技术，该技术使用了一种非凝结性的流动层，一般在喷丝头和凝结装置之间充有空气（“空气隔离带”）。在渗透进入凝结区之前，每条原始液体的纹理在此空气隔离带中被拉伸伸长通常为 2 至 10 倍，空气隔离带的厚度可以根据具体的纺丝条件而在很大的范围内变动，例如从 10 毫米至 100 毫米。

通过上述非凝结层之后，被拉伸伸长的液体纹理渗透进入凝结装置中，在此处它们与凝结剂相互产生接触。在后者的作用下，通过纤维素物料（纤维素或纤维素衍生物）的沉淀，它们转变成固体的细丝，这样就形成了纤维。所采用的凝结装置为已知的装置，例如由浴槽、导管和/或小操作间组成，凝结装置中含有凝结剂并且生成的纤维在其中循环缠绕。凝结浴槽优选在非凝结层的出口处并位于喷丝头的下方。该浴槽通常在其底部被一个称为“纺丝管”的垂直圆管进行延伸，凝结纤维通过其中并且凝结剂也在其中进行循环。

凝结剂的选择

在研究了凝结机理之后和对凝结剂进行了大量的试验，特别是上述第 I 部分所描述的凝结试验之后，完全出乎申请人的预料，我们发现：

- 用水作凝结剂时得到的纤维的力学性能很低，沉淀前沿相对于扩散前沿来讲其扩展非常慢，大大落后于后者 (K_p/K_d 的比值约为 0.50)；

- 第二，用丙酮作为凝结剂时可以得到很高力学性能的纤维，另外两个前沿实际上重合在一起并以相同的速度进行扩展 (K_p/K_d 的比值接近于 1)；

- 但在水中加入某些添加剂后有可能大大提高 K_p/K_d 的比值，这种比值提高的同时也伴随着纤维力学性能的显著提高。

根据本发明的能够凝结基于纤维素物料的液晶溶液的凝结剂，其具有以下特征：

- 它含有水和至少一种添加剂；
- 当它与所说的溶液相混合时，凝结剂在溶液中的扩散动力学和纤维素物料在所说凝结剂的作用下的沉淀动力学满足下面的关系式：

$$0.55 < K_p/K_d \leq 1$$

K_d 和 K_p 分别代表扩散因子和沉淀因子（各自的“菲克”直线的斜率），以 $\mu\text{m/s}^{1/2}$ 为单位，其中扩散动力学和沉淀动力学在 20%（占凝结剂总重量的百分数）添加剂含量下的“凝结试验”中用显微镜进行测试。

“根据本发明的凝结剂”因此被理解为含有一种添加剂（即某种化合物或多个化合物的混合物）的任何水溶液，当添加剂以一定的比例（占凝结剂总重量的 20%）加入到水中时就有可能符合上述的凝结试验的关系式。当然，本发明本身并不把凝结剂中添加剂的含量

限制在某一给定值上。

本发明优选的添加剂是水溶性的。

在凝结试验中所采用的本发明的添加剂中，特别引入注目的是胺，例如脂肪胺或杂环胺如乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺、乙二胺、二亚乙基三胺、三乙胺、咪唑、1-甲基咪唑、吗啉和哌嗪，优选含有 1 至 5 个碳原子的一级或二级胺。

优选有机或无机铵盐，特别是甲酸、乙酸和磷酸的铵盐，这些化合物的混盐或这些组分的混合物来作为添加剂，这种铵盐尤其可能是液晶溶液中存在的酸的铵盐，例如 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ 、 $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 或 HCOONH_4 。

本发明的凝结剂优选满足下面的关系式：

$$K_p/K_d > 0.65;$$

特别是下面的关系式：

$$K_p/K_d > 0.75。$$

我们注意到向水中加入适当的添加剂而引起的 K_p/K_d 比值的增加实际上是由于因子 K_d 的降低（通常对于水来讲， K_d 值为 55 至 $65\mu\text{m/s}^{1/2}$ ）。换句话说，本发明是在于采用了一种适当的添加剂而使扩散前沿更接近于沉淀前沿，实质上是降低了水在液晶溶液中的扩散速率。

水膨胀纤维素的强大力量为人们所熟知。本发明认为在经过凝结浴槽时纤维素物料的沉淀受大量溶液的影响，其产生的膨胀基本上要低于在采用水单独进行凝结的情况下的膨胀；这最终对所得纤维的力学性能特别有利。

本发明的凝结剂优选满足关系式 $K_p > 20$ ，特别是满足关系式 $K_p > 30$ 。

本发明的凝结剂优选用于基于溶解在至少一种磷酸中的纤维素

或甲酸纤维素的液晶溶液，例如如上述专利申请 WO85/05115 和 WO96/09356 所描述的那样；在这种情况下，优选采用正磷酸氢二铵 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 。

根据本发明具体实施条件的不同，凝结剂中添加剂的浓度（以 Ca 来表示）可以在很大的范围内变动，例如 2 至 25%（占凝结剂总重量的百分数），甚至更高。

至于凝结剂的温度（以下称为 T_c ），现已观察到低温特别是接近 0°C 的温度在某些情况下会使纺出的某些细丝在其生成过程中粘结在一起（“配对的细丝”）。这种情况会干扰纺丝工艺的进行，并通常影响到所得纱线的质量。因此，本发明凝结剂的使用温度 T_c 优选大于 10°C ，特别是接近于室温（ 20°C ）或更高。已有报道，消除或至少减少上述问题的另一个解决方案是采用表面活性剂，例如异丙醇或磷酸皂。

按照本发明的方法，由凝结剂中的溶液而带来的纺丝溶剂的量优选保持在低于 10%，甚至最好是低于 5% 的水平（占凝结剂总重量的百分数）。

在凝结浴槽中纺丝在生成的过程中所通过的凝结剂的总深度，从浴槽的入口开始到纺丝管的入口为止，可以在较宽的范围内变动，例如从几毫米到几厘米。但是，已有报道认为凝结剂的深度不足也可能导致“配对的细丝”的生成；因此，凝结剂的深度优选大于 20 毫米。

通过凝结试验，专业技术人员能够对一个给定的液晶溶液确定其最合适的凝结剂；进一步地，通过对下面的描述和实施例的了解，专业技术人员也可以对实施本发明的具体条件确定一些工艺参数，例如添加剂浓度、凝结剂的温度或深度。

本发明的凝结剂优选用于如前所述的“干态—喷射—湿态纺

丝”工艺中，但它也可用于其它纺丝工艺中，例如被称为“湿法纺丝”的工艺，即喷丝头浸没于凝结剂中的一种纺丝工艺。

离开凝结装置后，纤维被拉出缠绕在一个驱动装置如机动滚筒上，按照已知的方法例如在池中或在棚架上优选用水进行洗涤。洗涤之后的纤维采用任意适当的方法进行干燥，例如连续通过一温度优选保持在低于 200℃ 的加热滚筒。

对于纤维素衍生物纤维，也可以将洗涤过但未经干燥的纤维直接通过例如含有氢氧化钠水溶液的再生池进行处理，这样可以再生纤维素并在洗涤和干燥之后得到再生的纤维素纤维。

III、 实施例

不论是否属于本发明，下面的实施例均为通过液晶纤维素或甲酸纤维素溶液的纺丝而制备纤维素的实施例；这些已知的溶液是按照前述第 II 部分描述的内容进行制备的。在所有这些实施例中，除非特别指出，溶液或凝结剂的组分的百分数分别是以占溶液或凝结剂总重量的百分数来计的。对于这些实施例所描述的所有凝结剂来说，在凝结试验中观察到的滞后时间“ t_{p0} ”均小于 1 秒，大多数小于 0.5 秒。

试验 1

在此第一个试验中，甲酸纤维素液晶溶液是采用 22% 粉末纤维素（初始聚合度 DP 为 600），61% 正磷酸（99% 结晶度）和 17% 甲酸而制备的。溶解之后（经过 1 小时的混合），纤维素的取代度 DS 为 33% 和聚合度 DP（按照已知的方法测定）约为 480。

然后将溶液进行纺丝，除非特别指出，纺丝在前面第 II-2 节中所描述的一般条件下进行，所通过的喷丝头含有 250 个孔（直径为 65 微米的毛细管），纺丝温度约为 50℃；将出现纹理的物料在一 25

毫米的空气狭缝中拉伸（旋转拉伸因子等于 6），并随后在不含有表面活性剂的各种凝结剂（不论是否属于本发明）中进行凝结。用水（15℃）洗涤由此得到的甲酸纤维素纤维，然后以 150 米/分钟的速度连续经过一再生池，在室温下的氢氧化钠水溶液（氢氧化钠浓度：30 %重量）中进行再生，用水（15℃）洗涤，最后经加热滚筒（180℃）进行干燥以使其湿气含量小于 15%。

在该试验中用到下列添加剂（括号内表示的是在凝结试验中测得的该纺丝溶液的凝结剂的特性参数）：

- 实施例 1A 和 1D（不属于本发明）：无添加剂（只用水）；
- 实施例 1B（属于本发明）： $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$
($K_p = 26$; $K_d = 46$; $K_p/K_d = 0.57$) ;
- 实施例 1C 和 1E（属于本发明）： $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
($K_p = 37$; $K_d = 44$; $K_p/K_d = 0.84$) ;

由此得到的经过再生的纤维素纤维（取代度 DS 小于 2%）的线密度为 250 束 47 tex（即每束约 0.19 tex），力学性能如下：

— 实施例 1A：采用非本发明的凝结剂，只在水中生成，采用的温度 T_c 为 20℃：

$$T = 34 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 1430 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 5.1\%$$

— 实施例 1B: 采用本发明的凝结剂, 在含有 10%Na(NH₄)HPO₄ 的水溶液中生成, 温度 T_c 维持在 20℃:

$$T = 41 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 1935 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 4.7\%$$

相对于空白试验 (实施例 1A), 韧度提高了超过 20%, 起始模量提高了 35%。

— 实施例 1C: 采用本发明的凝结剂, 在水和 20%(NH₄)₂HPO₄ 中生成, 采用的温度 T_c 为 20℃:

$$T = 49 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 1960 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 6.4\%$$

相对于仅采用水为凝结剂的空白试验, 按照本发明方法进行凝结的纤维, 其韧度提高了 44%, 起始模量提高了 37%。

— 实施例 1D: 采用与实施例 1A 相同的凝结剂, 但采用的温度 T_c 接近于 0℃ (+1℃):

$$T = 39 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 1650 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 5.0\%$$

— 实施例 1E: 采用与实施例 1C 相同的凝结剂, 但采用的温度 T_c 为 0℃:

$$T = 52 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 1975 \text{ cN/tex}$$

$$Eb = 4.7\%$$

此时得到的韧度大于 50 cN/tex，与非本发明的空白试验（实施例 1D）相比提高了 30%，模量提高了 20%。不论是采用本发明凝结剂还是采用其它的凝结剂，通过把温度 T_c 降低至接近 0℃也能够提高韧度和起始模量；但是在该温度下可以看到有粘结细丝（“配对的细丝”）的生成。

试验 2

在此第二个试验中，液晶溶液是采用 22%纤维素，66%正磷酸和 12%甲酸而制备的。溶解之后，纤维素的取代度 DS 为 29%和聚合度 DP 约为 490。然后按照试验 1 描述的方式将该溶液进行纺丝，除非特别指出，在所有实施例中所采用的本发明的凝结剂含有相同的添加剂： $(NH_4)_2HPO_4$ 的水溶液，但添加剂的浓度 Ca 和温度 T_c 有所不同。

本发明的凝结剂在该纺丝溶液的凝结试验中表现出下列特性：

$$K_p = 35; \quad K_d = 44; \quad K_p/K_d = 0.80$$

由此得到的经过再生的纤维素纤维(取代度 DS 在 0 至 1%之间)的线密度为 250 束 47 tex，力学性能如下：

— 实施例 2A： $Ca = 2.4\%$ ； $T_c = 10^\circ C$ ，

$$T = 48 \text{ cN/tex}$$

$$Im = 1820 \text{ cN/tex}$$

$$Eb = 5.9\%$$

— 实施例 2B： $Ca = 2.4\%$ ； $T_c = 20^\circ C$ ，

$$T = 44 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 1725 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 6.6\%$$

— 实施例 2C: $Ca = 5\%$; $T_c = 10^\circ\text{C}$,

$$T = 46 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 1870 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 5.2\%$$

— 实施例 2D: $Ca = 12\%$; $T_c = 0^\circ\text{C}$,

$$T = 49 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 2135 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 4.5\%$$

— 实施例 2E: $Ca = 12\%$; $T_c = 20^\circ\text{C}$,

$$T = 44 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 1765 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 6.5\%$$

— 实施例 2F: $Ca = 20\%$; $T_c = 1^\circ\text{C}$,

$$T = 62 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 2215 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 5.6\%$$

— 实施例 2G: $Ca = 20\%$; $T_c = 30^\circ\text{C}$,

$$T = 47 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 1770 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 7.3\%$$

该试验表明, 从相同的添加剂出发, 只要简单地改变凝结剂的温度 T_c 和其中添加剂的浓度 C_a , 就有可能使所得纤维的韧度从 44 改变至 62 cN/tex, 起始模量从 1725 改变至 2215 cN/tex。

试验 3

在此第三个试验中, 液晶溶液是采用 24% 纤维素, 70% 正磷酸和 6% 甲酸而制备的。溶解之后, 纤维素的取代度 DS 为 20% 和聚合度 DP 约为 480。然后按照试验 1 描述的方式将该溶液进行纺丝, 除非特别指出, 本试验采用各种不同的凝结剂, 这些凝结剂均属于本发明, 其组成、添加剂的浓度 C_a 或温度 T_c 有所不同。

在这些实施例 (均属于本发明) 中用到以下添加剂:

- 实施例 3A: 乙醇胺 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
($K_p = 31$; $K_d = 43$; $K_p/K_d = 0.72$)
- 实施例 3B 和 3C: $\text{HCOO}(\text{NH}_4)$
($K_p = 30$; $K_d = 38$; $K_p/K_d = 0.78$)
- 实施例 3D: $\text{HCOO}(\text{NH}_4)$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的混合物 (重量份 50/50)
($K_p = 31$; $K_d = 41$; $K_p/K_d = 0.76$)
- 实施例 3E: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
($K_p = 32$; $K_d = 39$; $K_p/K_d = 0.82$)

为说明本发明，本试验 3 的纺丝溶液在凝结试验中记录的非克曲线见图 2：

— 首先，只采用水的情况：扩散前沿 D_e ，其具有的斜率 K_{de} （等于 $58 \mu\text{m/s}^{1/2}$ ），沉淀前沿 P_e ，其具有的斜率 K_{pe} （等于 $29 \mu\text{m/s}^{1/2}$ ）；

— 第二，采用本发明实施例 3E 中凝结剂的情况：扩散前沿 D ，其具有的斜率 K_d （等于 $39 \mu\text{m/s}^{1/2}$ ），沉淀前沿 P_e ，其具有的斜率 K_p （等于 $32 \mu\text{m/s}^{1/2}$ ）。

因此 K_p/K_d 的比值等于 0.82，而 K_{pe}/K_{de} 的比值仅为 0.50。从图 2 可以清楚地看出，在水中加入 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 可以通过大大降低试验 3 的纺丝溶液中凝结剂的扩散速率而使两个前沿，即扩散前沿和沉淀前沿更接近到一起。

由该试验 3 得到的经过再生的纤维素纤维（取代度 DS 在 0 至 1.5% 之间）的线密度约为 250 束 45 tex（即平均每束 0.18 tex），力学性能如下：

— 实施例 3A：采用 10% 乙醇胺； $T_c = 20^\circ\text{C}$ ，

$$T = 43 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 1855 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 4.8\%$$

— 实施例 3B：采用 5% $\text{HCOO}(\text{NH}_4)$ ； $T_c = 20^\circ\text{C}$ ，

$$T = 41 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 1805 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 5.7\%$$

— 实施例 3C：采用 20% $\text{HCOO}(\text{NH}_4)$ ； $T_c = 20^\circ\text{C}$ ，

$$T = 56 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 2250 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 4.8\%$$

— 实施例 3D: 采用 20% $\text{HCOO}(\text{NH}_4)$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的混合物; $T_c = 20^\circ\text{C}$,

$$T = 52 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 2135 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 5.3\%$$

— 实施例 3E: 采用 20% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$; $T_c = 30^\circ\text{C}$,

$$T = 51 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 2035 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 5.2\%$$

试验 4

在该试验中, 液晶溶液的制备是按照前述第 II 部分和专利申请 WO96/09356 所描述的方法, 采用 18% 粉末纤维素 (起始聚合度 DP 540), 65.5% 正磷酸和 16.5% 多聚磷酸 (滴定法测定含 85% (重量) P_2O_5) 为原料而制备的, 也就是说纤维素不经过衍生步骤而直接溶于混合酸中。

整个试验过程可以按照下述方式进行: 预先将两种酸混合, 将混合酸冷却至 0°C 并随后加入到预先已冷却至 -15°C 的带有 Z 形状机械臂的混合机中; 然后加入预先经过干燥的粉末纤维素并使其与混合酸混合, 同时使混合物的温度保持在不高于 15°C 。溶解之后 (经过 0.5 小时混合), 纤维素的聚合度 DP 约为 450。然后将该溶液进行纺

丝，除非特别指出，纺丝按照上述试验 1 的方式进行，但特别指出的是有一个差别，即此次试验不进行再生步骤。纺丝温度为 40℃，干燥温度为 90℃。

由此得到非再生的纤维素纤维，即纤维由纤维素溶液的纺丝直接得到，不经过后续的纤维素的衍生化、纤维素衍生物溶液的纺丝和随后纤维素衍生物纤维的再生等步骤。

在该试验中用到以下添加剂：

- 实施例 4A（非本发明实施例）：无添加剂（仅用水）；
- 实施例 4B（属于本发明）： $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$
($K_p = 43$; $K_d = 52$; $K_p/K_d = 0.83$)

这些非再生的纤维素纤维的线密度为 250 束 47 tex，力学性能如下：

- 实施例 4A：仅采用水，温度 T_c 为 20℃：

$$T = 30 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 1560 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 6.4\%$$

- 实施例 4B：采用 20% $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ； $T_c = 20^\circ\text{C}$ ，

$$T = 45 \text{ cN/tex}$$

$$I_m = 1895 \text{ cN/tex}$$

$$E_b = 6.4\%$$

由此看到韧度增加了 50%，起始模量增加了 21%。

因此，本发明的凝结剂可以得到纤维素纤维，这种纤维可以是再生的或非再生的纤维素的纤维，它们的起始模量和韧度都比仅采用水作凝结剂时所得的纤维的起始模量和韧度明显地高。在所有上述比较实施例中，韧度和起始模量相对于采用水进行凝结而得到的数据比较，两者都提高了至少 20%，在某些情况下提高幅度可以达到 50%；起始模量则非常高，其值可以超过 2000 cN/tex。

按照前述第 I 部分所描述的方法对本发明的纤维素纤维进行棒条试验，并将它们的性能与传统的人造纤维的性能和由与上述四个试验所用相同的液晶溶液经过纺丝但随后在丙酮中进行凝结（按照前述专利申请 WO85/05115 和 WO96/09356 所述方法）而得到的具有很高力学性能的纤维的性能进行比较。

本发明的纤维素纤维的断裂负载力的降低率 ΔF 都小于 30%，通常在 5 至 25% 之间，而从相同的液晶溶液出发但在丙酮中进行凝结而得到的纤维，其断裂负载力的降低率大于 30%，通常在 35 至 45% 之间。

举例来说，在压缩比为 3.5% 的棒条试验中经过 350 个疲劳周期后，得到以下的断裂负载力的降低率数据：

- 实施例 3C: $\Delta F = 12\%$;
- 实施例 3E: $\Delta F = 14\%$;
- 实施例 4B: $\Delta F = 25\%$;
- 专利申请 WO85/05115 得到的纤维 ($T = 90$ cN/tex; $Im = 3050$ cN/tex) : $\Delta F = 38\%$;
- 专利申请 WO96/09356 得到的纤维 ($T = 95$ cN/tex; $Im = 2850$ cN/tex) : $\Delta F = 42\%$;
- 传统的人造纤维 ($T = 43-48$ cN/tex; $Im = 900-1000$ cN/tex) : $\Delta F = 8-12\%$;

本发明的纤维素纤维的疲劳强度明显大于从相同的纤维素物料的液晶溶液出发,但按照已知的方法在丙酮中进行凝结而得到的纤维的疲劳强度值。进一步还观察到本发明纤维的原纤化程度与从丙酮中凝结的那些现有技术的纤维比较也有降低。

本发明纤维的特征在于其所具有的新颖的综合性能:其韧性大于或等于传统的人造纤维的韧性,疲劳强度实际上等于传统人造纤维的疲劳强度,而同时起始模量明显高于人造纤维的起始模量,可以达到 2000cN/tex 或更高。

本发明纤维的综合特性完全出乎专业技术人员的预料,这是因为迄今为止人们认为,对于从液晶相中得到的高模量的纤维素纤维,它不可能具有与传统的人造纤维---从非液晶相中得到的纤维---实际上相同的疲劳强度。

本发明的纤维优选满足下面关系式中的至少一个:

- $T > 45 \text{ cN/tex}$;
- $I_m > 1500 \text{ cN/texs}$;
- $\Delta F < 15\%$,

和特别是满足下面关系式中的至少一个:

- $T > 50 \text{ cN/tex}$;
- $I_m > 2000 \text{ cN/texs}$ 。

本发明的纤维优先是一种从甲酸纤维素再生的纤维素纤维,纤维素的甲酸酯基取代度在 0 至 2% 之间。

当然,本发明并不限于前述的这些实施例。

例如,可以在前述的基本组分(纤维素、甲酸、磷酸、凝结剂)中加入其它不同的组分,这并不改变本发明的实质。

其它的组分优选是不与基本组分发生任何化学反应的物质,例如增塑剂、上胶剂、染料、在溶液的制备过程中能够被酯化的除纤维

素以外的聚合物；也可以是能够例如提高纺丝溶液的纺丝能力，提高所得纤维的使用性能或提高这些纤维与橡胶基体粘结力的物质。

本说明书中用到的“甲酸纤维素”一词包括其中纤维素的羟基被甲酸酯基以外的基团，例如酯基特别是乙酸酯基取代的纤维素，由这些其它基团形成的纤维素的取代度优选小于 10%。

“纺丝”或“纺丝制品”应被理解为具有其广泛的意义，这些表述词语同时涉及纤维和薄膜，不论是通过挤出，尤其是通过喷丝孔挤出，还是通过灌注纤维素物料的液晶溶液而得到的纤维和薄膜。

总之，由于其具有的性能水平和其制备方法的简便性，本发明的纤维不论在工业纤维领域和还是在纺织纤维领域都具有工业生产上的优势。

说明书附图

菲克线图

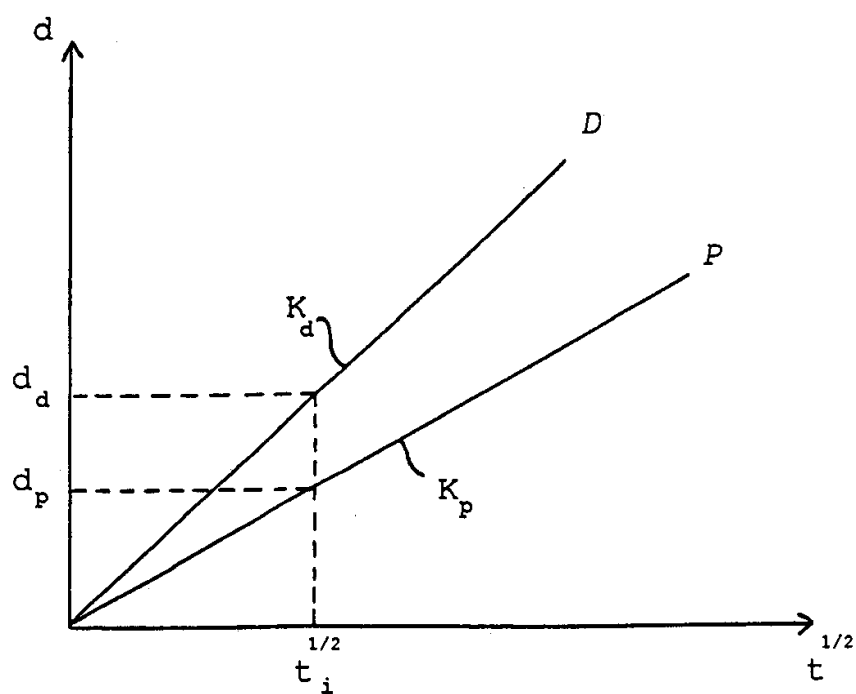


图1

菲克线图

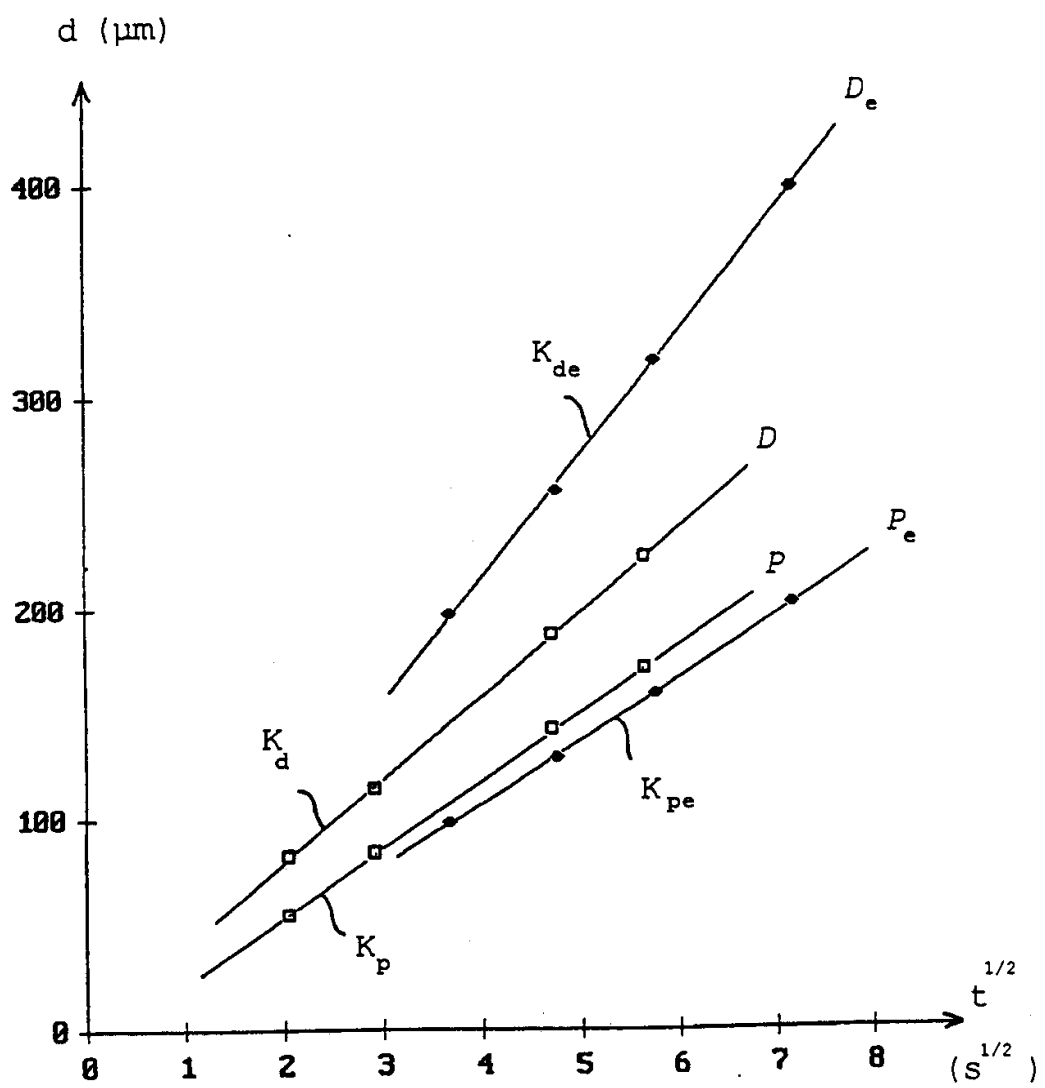


图2