

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

D01F 2/00

C08J 5/18

C08B 1/00 // C08L1:02

[21] ZL 专利号 94191145.4

[45]授权公告日 1998年7月8日

[11] 授权公告号 CN 1039041C

[22]申请日 94.12.9 [24]颁证日 98.4.9

[21]申请号 94191145.4

[73]专利权人 连津格股份公司

地址 奥地利连津格

[72]发明人 M·艾布尔 H·菲尔戈

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜 王景朝

[56]参考文献

CN93202660 1993. 3.17 D01F11/12

审查员 00 00

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 纤维素模制品的制备方法

[57]摘要

本发明涉及一种制备纤维素模制品，特别是薄膜和纤维的方法，其中将纤维素溶于叔胺氧化物所成的溶液通过成型设备，例如纺丝喷嘴进行挤压，并将所挤出的模制品在牵伸条件下导入含水凝固浴中，模制品在其中凝结，之后用含水的洗涤液洗涤该凝结的模制品，其特征在于，用于凝结的凝固浴和/或用于洗涤的洗涤液含有溶解形式的表面活性剂。

权利要求书

1. 制备纤维素模制品的方法，其中将纤维素溶于叔胺氧化物所成的溶液经由成型设备进行挤压，并将所挤压的溶液在牵伸的条件下导入含水的凝固浴中，在其中溶液凝结成模制品，之后用含水洗涤液洗涤模制品，其特征在于，用于凝结的凝固浴和/或用于洗涤的洗涤液含有溶解形式的表面活性剂。

2. 按照权利要求1所述的方法，在凝固浴和/或洗涤液中，所溶解的表面活性剂的浓度超过临界胶束形成浓度。

3. 按照权利要求2所述的方法，其特征在于，在凝固浴和/或洗涤液中，所溶解的表面活性剂的浓度在0.01%（重量）和5%（重量）之间。

4. 按照权利要求1至3中一项或多项所述的方法，其特征在于，使用含有表面活性剂的纤维素溶液。

5. 制备纤维素模制品的方法，其中将纤维素溶于叔胺氧化物所成的溶液通过成型设备进行挤压，并将所挤压出的溶液在牵伸的条件下导入含水的凝固浴中，溶液在该浴中凝结成模制品，之后用含水的洗涤液洗涤模制品，其特征在于，使用的纤维素溶液以纤维素为准计，含有浓度至少为0.5%（重量）的表面活性剂。

6. 按照权利要求5所述的方法，其特征在于，纤维素溶液以纤维素为准计，含有至多5%（重量）的表面活性剂。

说明书

纤维素模制品的制备方法

本发明涉及一种制备纤维素模制品,特别是薄膜和纤维的方法,其中将纤维素溶于叔胺氧化物所成的溶液用一种成型装置,例如成膜缝隙或通过纺丝喷嘴的纱丝孔进行挤压,并使所挤压的溶液在牵伸情况下导入含水凝固浴,使之在其中凝固,此后用含水洗涤液洗涤所凝固的模制品。另外,本发明还涉及一种含纤维素、叔胺氧化物和非溶剂(尤其是水)的模塑材料或纺丝原液(Spinnmasse)。

近年来,文献中记载了一系列方法作为粘胶法的替代方法,在这些方法中,纤维素不需生成衍生物即溶于一种有机溶剂、有机溶剂与无机盐的混合物或盐类水溶液中。由这类溶液制得的纤维素纤维被BISFA(国际人造丝及合成纤维标准化局, The International Bureau for the Standardisation of man made Fibres)定名为Lyocell。Lyocell被BISFA定义为经有机溶剂纺丝法得到的纤维素纤维。BISFA将“有机溶剂”指定为一种由有机化学物质和水组成的混合物。“溶剂纺丝”应意指无衍生化的溶解和纺丝。

但至今只有唯一的一种可实现工业化的方法来制备名为Lyocell的纤维素纤维。在这种方法中,使用N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)作为溶剂。这样一种方法例如在美国专利说明书US-A 4,246,221中已予记载,而且该方法提供了以高强度,高湿模量和高勾接强力为特色的纤维。

但平面构型物品，例如由上述纤维所制织物的可用性，因纤维具有明显的湿态原纤化倾向而受到很大的限制。对于原纤化作用，可理解为在机械荷载时湿态纤维纵向开裂，因此，纤维外观变得多毛、多绒。由这种纤维制造和染色而得的织物，在几次洗涤过程中由于发灰色而严重损失颜色强度。此外，在摩擦边缘和折皱边缘处形成淡色的条纹。作为原纤化的原因可认为，纤维制品由在纤维方向上排列的单丝构成，单丝之间只存在很小程度的横向联接。

W O 92/14871记载了一种制备低原纤化倾向纤维的方法。使纤维在首次干燥前都与之接触的所有纺丝浴具有最大为8.5的pH值，即可使原纤化作用降低。

同样，W O 92/07124也记载了一种低原纤化倾向纤维制备方法，按此法用阳离子型聚合物处理未干燥的纤维。作为该类聚合物提到了具有咪唑基团和氮杂环丁烷基团的聚合物。另外，还可用一种可乳化的聚合物，例如聚乙烯或聚醋酸乙烯酯进行处理，或也可用乙二醛进行交联。

按欧洲专利申请公开说明E P - A - 0538977，可用双反应染料来降低纤维素纤维的原纤化倾向。

此外，自1983年以来人们已知，由NMMO/纤维素-溶液所纺的纤维可用乙二醛处理来降低其原纤化倾向（参见 M. Dubé und R. H Blackwell, Tappi Proceedings 1983 International Dissolving and Specialty Pulps, 第11-119页）。

事实表明，已知的纤维素模制品，如属名为Lyocell的纤维素薄膜和纤维素纤维，其原纤化倾向尚有改进的必要，因此本发明提出的任务是：提供一种制备纤维素模制品，特别是属名为Lyocell的纤维

素薄膜和纤维素纤维的方法，所述模制品具有进一步降低的原纤化倾向。

此目的可通过本说明书开头所述类型的一种方法而达到：用于凝固的凝固浴和/或用于洗涤的洗涤液都含有一种溶解状态的表面活性剂。

现已出乎预料地发现，在含表面活性剂的浴中通过凝固模塑材料或纺丝原液制备的薄膜和纤维，比在纯水中或在水/NMMO-溶液中凝固的薄膜和纤维，具有较小的原纤化倾向。按照本发明，若将模制品挤入含表面活性剂的凝固浴中并用含表面活性剂的水洗涤到不存在NMMO，就可得到最好的结果。

若将纤维纺到含表面活性剂的浴中，并用纯水洗涤到不含NMMO，或者将纤维纺到水中并用含表面活性剂的水洗涤到不含NMMO，则原纤化倾向的改善不是很明显。

“表面活性剂”在此应包括所有的界面活性化合物，这些化合物具有亲脂和亲水特性的相离分子部分（参见[德国]纺织助剂手册，化学出版社，1977；ISBN 3 - 527 - 25367 - X）。在阴离子型，非离子型和阳离子型表面活性剂的情况下，都能确证对原纤化倾向有积极的影响。

本发明方法的一个优选实施方案是，凝固浴中和/或洗涤液中所溶表面活性剂的浓度超过临界胶束形成浓度。专业技术人员很清楚，临界胶束形成浓度没有固定大小，而是取决于一些因素，如温度，电解质含量等，并且在调整表面活性剂浓度时自然必须要考虑这些因素。

若凝固浴中和/或洗涤液中所溶表面活性剂的浓度介于0.01%（重量）和5%（重量）之间，则可取得很好的结果。

按照本发明的方法可加工所有含有叔胺氧化物的已知纤维素纺丝原液。因此，这些纺丝原液可含5%和25%之间的纤维素。但优选是，纤维素含量在10%和18%之间。生产纤维素的原料可用硬质木材或软质木材，其中纤维素的聚合度可在技术上常用商品的范围之内。但事实表明，纤维素分子量较高时，纺丝性能比较好。纺丝温度视纤维素的聚合度或溶液浓度而定，可在75和140°C之间，并可用简单的方式对每种纤维素或每种浓度定出最佳温度。在纤维的纤度确定时，空气间隙中的牵伸与喷丝孔直径和溶液中纤维素的浓度有关。

另外，事实还表明，即使使用本来就含表面活性剂的纤维素溶液，生成的纤维素薄膜和纤维的原纤化倾向也会降低。与此相应，本发明也包括一种制备纤维素薄膜和纤维的方法，在该方法中，将纤维素溶于叔胺氧化物所成的溶液通过一成型设备进行挤压，并在牵伸的条件下，将挤出的溶液导入含水的凝固浴中，使之在此浴中进行凝结，之后用含水洗涤液洗涤所凝结的模制品，该方法的特征在于，所用的纤维素溶液以纤维素为准计，含有浓度至少为0.5%（重量）的表面活性剂。

含有纤维素、含水叔胺氧化物和以纤维素为准计浓度至少为0.5%（重量）的表面活性剂的模塑材料或纺丝原液是新的。

业已表明，若模塑材料或纺丝原液以纤维素为准计，含有至多5%（重量）的表面活性剂，则以本发明模塑材料或纺丝原液能特别好地制造低原纤化倾向的薄膜和纤维。

本发明模塑材料或纺丝原液中，可含有与凝固浴中和/或在洗涤水中相同或不同的表面活性剂。

下面对评定原纤化的试验方法和本发明的优选实施方式作更为详

尽的说明。

按照本申请人在欧洲专利申请公开说明 EP - A - 0 356 419 中所记叙的方法，由纤维素在 NMMO 水溶液中形成的悬浮液制备出不含表面活性剂添加物的纺丝原液或纺丝液。在该方法的改良实施方式中，这样来制备添加了表面活性剂的纺丝液：在纤维素悬浮液里添加一定量的表面活性剂，使所得纤维素溶液中达到每次规定的表面活性剂含量。

为制备纤维，用 12% 温度为 115°C 的亚硫酸盐 / 硫酸盐 - 纤维素的纺丝液 (12% 水, 76% NMMO) 纺丝。纺丝装置使用了 Davenport 公司的一种在塑料加工中常用的熔融指数仪 (Schmelzindexgerät)。这种仪器由一可控温加热的园柱体构成，纺丝原液灌入其中。借助于柱塞，对该柱塞施加重量负荷，使纺丝原液通过园柱体底面所安装的纺丝喷嘴挤出 (喷嘴孔直径：100 μm；排出量：0.03g 纺丝原液 / 分钟 / 孔；纤度：1.7 分特 (dtex))。纺丝温度为 115°C。这种方法被命名为干 / 湿 - 纺丝法，因为挤出的丝一经纺丝间隙 (即空气隙) 之后即浸入凝固浴。

凝固浴中所凝结的丝，接着用含水洗涤液洗涤至不含 NMMO，并接着干燥之 (60°C 下 12 小时)。干燥后的纤维以备进行原纤化性能试验。

原纤化评定

洗涤过程或整理过程中，纤维在湿态下的互相磨擦，可以下述试验来模拟：将 2 组试样 (各有长度各为 2 cm 的纤维 8 条) 加到各装以 4 ml 水的容量各为 20 ml 的样品瓶中，并在实验室振摇仪中 (RO - 10 型, Gerhardt 公司产, 波恩 (联邦德国)；50 Hz 55 W

0.25A)，以第 1 2 级振摇。

摇振时间为 9 小时后，在显微镜下对纤维进行观察，并测定膜裂倾向 (Splei ß neigung) 和膜裂记分 (Splei ß note)。显微镜下可在 276 μ m 纤维长度上计数的原纤维的平均数目 (5 次计数所得平均值) 得出膜裂倾向。膜裂记分又得出原纤维的类别。为给予单根纤维一个膜裂记分，使用了下面的记分表：

膜裂记分		原纤维类别
0	=	无原纤维
1	=	长度小于纤维直径的原纤维
2	=	长度大于纤维直径的不卷曲原纤维
3	=	部分卷曲的原纤维
4	=	原纤维开始缠绕纤维
5	=	纤维为原纤维所裹围
6	=	全部纤维裂变成原纤维

0 - 3 原纤维和记分在 0 和 1 之间，相应于低膜裂纤维，如莫代尔纤维 (modal) 或粘胶纤维。

实施例 1 - 7：凝固浴中有表面活性剂

按上述一般的操作方式，在空气隙为 4 0 mm 时，将不含表面活性剂的纤维素溶液挤入各含有不同表面活性剂的不同凝固浴中。此后，用纯水或用含表面活性剂的水洗涤所得凝固的单纤维，接着在上述条件下进行干燥，并接着进行上述试验，评定原纤化作用。结果列于下表，其中第一组试样用纯水洗涤纤维，第二组试样用含表面活性剂的水洗涤纤维。若不仅在凝固浴中而且在洗涤水中都使用表面活性剂，则都应是同样的表面活性剂，而且所用的浓度也相同。

表 1

实施例	凝固浴	洗涤物			
		无表面活性剂		有表面活性剂	
		数目	记分	数目	记分
对比例	无表面活性剂	48	4,5	--	--
1	1% Barlox 12	17,5	3,6	8,0	2,5
2	1% Glucopon 600 CS UP	26	3,5	10,5	2,5
3	1% Glucopon 225	16	2,8	8,0	2,12
4	1% Lutensol TO 20	23,5	3,3	6,0	2,0
5	1% Vip Oil AG 62	11,5	2,6	4,0	2,0
6	1% Alkylaminoxid	20	3,25	18,0	3,12
7	0,2% Fluowet	22	4,25	8,5	2,25

上面“凝固浴”栏中所列的名称是表面活性剂的商品名 (Barlox 12: 烷基二甲基氨基氧化物, 生产者: Lonza AG; Glucopon 600 CS UP: 烷基多聚糖苷, 生产者: Henkel; Glucopon 225: 脂族醇 - C 8 - C 10 - 苷, 生产者: Henkel; Lutensol TO 20: 脂族醇乙氧基化物 (Fettalkoholethoxylat), 生产者: BASF; Vip Oil AG 62: 椰子氨基氧化物 (Cocoaminoxid), 生产者: Giovanni Bozzetto; Alkylaminoxid: 烷基二甲基氨基氧化物, 生产者: Hoechst; Fluowet: 水溶性含氟表面活性剂, 生产者: Hoechst)。

对比例涉及不含表面活性剂的凝固浴。洗涤使用纯水。

若凝固浴含有表面活性剂, 则所有的表面活性剂对原纤化倾向都有积极影响, 而且在用含表面活性剂的水洗涤后, 尤可得到好的结果。

举例来说, 在凝固浴和洗涤水中添加 1% Vip Oil AG 62, 原纤维数目从 48 (对比例) 减少到 4.0, 并且膜裂记分从 4.5 (对比例) 减少到 2.0 (见实施例 5)。

实施例 8 - 1 3 : 凝固浴中无表面活性剂

按上述一般操作方式, 在空气隙为 4 0 mm 时, 将不含表面活性剂的纤维素溶液挤入凝固浴中, 该浴同样不含表面活性剂。而后, 用纯水洗涤所得的凝固的单纤维, 直至无 NMMO, 接着在湿态下用含表面活性剂的水洗涤 (增柔 (aviviert)) 并干燥。下列表 2 中概括了结果。

表 2

实施例	增柔处理 (Avivierung)	数目	记分
对比例	无表面活性剂	>60	5,25
8	1% Barlox 12	>60	5,0
9	1% Glucocon 600 CS UP	55	5,0
10	1% Glucocon 225	>60	5,25
11	1% Lutensol TO 20	49	4,75
12	1% Vip Oil AG 70	>60	5,0
13	0,2% Fluowet	>60	5,0

在对比例中, 未用表面活性剂增柔。

由表 2 清楚地看出, 在纺丝原液和凝固浴中均无表面活性剂存在的情况下, 用纯水洗涤单纤维直至无 NMMO, 并用含表面活性剂的水增柔, 膜裂倾向的改善不如表 1 中那么明显。

纺丝原液和 / 或凝固浴与洗涤物中含有表面活性剂

按上法制备含 1 2 % (重量) 的纤维素 (DP 约 500) 和 4.15% (重量) 表面活性剂 (以纤维素为准计) 的多种纺丝原液 (见表 3; 表 3 中的百分数各以总重量 (纺丝原液, 凝固浴, 洗涤物) 为准计; 以全部纺丝原液为准计的 0.5% 表面活性剂, 即为以纤维素为准计的 4.15%), 并如上所述进行纺丝。取决于凝固浴中是否有表面活性剂和洗涤液中是否有表面活性剂, 纤维干燥后, 用所述膜裂试验得到了

下列结果。

表 3

纺丝原液	凝固浴	洗涤剂	A	N
无表面活性剂	无表面活性剂	无表面活性剂	34	4,0
0,5% Lutensol TO20	无表面活性剂	无表面活性剂	29	3,75
无表面活性剂	1% Lutensol TO20	1% Lutensol TO20	10	3,0
无表面活性剂	1% Genaminox CST	1% Genaminox CST	22	3,5
0,5% Lutensol TO20	1% Lutensol TO20	1% Lutensol TO20	11	2,5
0,5% Lutensol TO20	1% Genaminox CST	1% Genaminox CST	23	3,25
0,5% Lutensol TO20	无表面活性剂	0,5% Lutensol TO20	25	3,6
0,5% Fluowet	1% Lutensol TO20	1% Lutensol TO20	8	2,0
0,5% Fluowet	1% Genaminox CST	1% Genaminox CST	18	3,5
0,5% Praepagen WK	无表面活性剂	无表面活性剂	21	3,5
0,5% Praepagen WK	1% Praepagen WK	1% Praepagen WK	18	3,0

洗涤剂 = 洗涤液；A = 膜裂倾向；N = 膜裂记分；Genaminox CST 是烷基二甲基氨基氧化物，由赫彻斯特（Hoechst）公司制造；Praepagen 是烷基铵盐，由赫彻斯特公司制造；上面提到的其余商品名已在表 1 中详细阐明。

由表 3 可得出，若不仅在纺丝原液中而且也在凝固浴中和洗涤液中都含有表面活性剂，则在膜裂倾向方面可取得最好的结果。

上面的实施例再加用阴离子型表面活性剂，例如十二烷基硫酸钠和二辛基硫代琥珀酸钠来进行，实际上达到相同的结果。