[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
B29C 47/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98800246.9

[45]授权公告日 2002 年 3 月 27 日

[11]授权公告号 CN 1081529C

[22]申请日 1998.3.20 [24]颁证日 2002.3.27
[21]申请号 98800246.9
[30]优先权
[32]1997.3.21 [33]AT [31]A495/97
[86]国际申请 PCT/AT98/00074 1998.3.20
[87]国际公布 WO98/42492 德 1998.10.1
[85]进入国家阶段日期 1998.11.7
[73]专利权人 连津格股份公司
地址 奥地利连津格
[72]发明人 C·施洛斯尼克尔 P·格斯帕尔特尔
A·科夫勒
[56]参考文献

CN1114499	1996. 1. 3	B29C47/00
US3423400	1969. 1.21	B29F3/10
US416536	1979. 8.14	B29F3/10
审查员 张美静

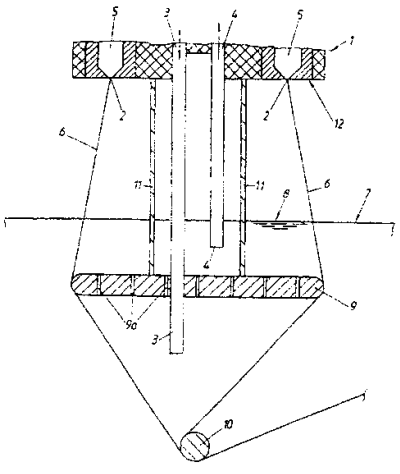
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 黄力行 林长安

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 制备纤维素管形膜的装置和方法

[57]摘要

本发明涉及通过将叔胺氧化物的纤维素溶液挤压到位于装置下方的沉淀剂中 来制备纤维素管形膜的装置，该装置包括配有基本上呈环形的挤压间隙，在由挤 压间隙形成的环的内部设置有沉淀剂的输入管和所述沉淀剂的输出管，其特征在 于用于沉淀剂的输入管(3)的底端位于所述沉淀剂输出管(4)的下方。



ISSN1008-4274

01.02.07

权 利 要 求 书

1. 一种装置的使用，所述装置包括配有主要呈环形的挤压缝口的挤压喷嘴，在由挤压缝口形成的环的内部设置有用于沉淀剂的输入管和用于所述沉淀剂的输出管，其特征在于：用于沉淀剂的输入管（3）的底端位于所述沉淀剂输出管（4）的下方，通过将在叔胺氧化物水溶液中的纤维素溶液挤压到位于装置下部的沉淀剂中制备纤维素管形膜。

2. 根据权利要求1的装置的使用，其特征在于：挤压缝口（2）的下方设置有间隔器（9）。

3. 根据权利要求1的装置的使用，其特征在于：间隔器（9）的构成应使得它位于一个基本上呈圆形的范围内。

4. 根据权利要求2或3的装置的使用，其特征在于：间隔器（9）的横截面面积要比由挤压缝口（2）的环形成的那个面积大。

5. 根据权利要求2或3的装置的使用，其特征在于：间隔器（9）的构成应使得它的横截面面积可以改变。

6. 根据权利要求 4 的装置的使用，其特征在于：间隔器（9）的构成应使得它的横截面面积可以改变。

7. 纤维素管形膜的制备方法，包括通过配有基本上呈环形的挤压缝口的挤压喷嘴挤压叔胺氧化物水溶液中的纤维素溶液，将该溶液制成管状，并将该溶液输送到沉淀槽中，在这种情况下，不仅它们的内侧，而且它们的外侧与沉淀剂接触，因此，纤维素沉淀并且形成管形膜，其特征在于：沉淀剂含有叔胺氧化物，其浓度在形成管状溶液的传送方向降低，形成管状膜(6)的溶液以其内侧与沉淀剂接触。

8. 根据权利要求 7 的方法，其特征在于：形成管的溶液在传送方向上拉伸。

9. 根据权利要求7或8的方法，其特征在于：形成管的溶液在与传送方向垂直的方向上拉伸。

10. 根据权利要求9的方法，其特征在于：形成管的溶液可借助于流体静压力或通过气压在与传送方向垂直的方向上拉伸。

11. 根据权利要求9的方法，其特征在于：形成管的溶液可借助于间隔器（9）在与传送方向垂直的方向上拉伸。

12. 根据权利要求 7 的方法，其特征在于： 经沉淀纤维素形成的管形膜

（6）在通过沉淀槽传送后干燥，使管形膜（6）保持在应力下，以防止收缩。

13. 根据权利要求 7 的方法，其特征在于：使用 N-甲基吗啉-N-氧化物作为叔胺氧化物。

说　明　书

制备纤维素管形膜的装置和方法

本发明涉及制备纤维素管形膜的装置，通过将在叔胺氧化物水溶液中的纤维素溶液挤压到位于装置下部的沉淀剂中制备纤维素管形膜，所述装置包括配有主要呈环形的挤压缝口的挤压喷嘴，在由挤压缝口形成的环的内部设置有用于沉淀剂的输入管和用于所述沉淀剂的输出管。本发明也涉及制备纤维素管形膜的方法。

US-PS2179181 公开了一种能溶解纤维素的叔胺氧化物，由该溶液通过沉淀可制得纤维素模制体例如纤维。例如 EP-A-0356419 公开了这种溶液的制备方法。按照该公开文件，首先制备在叔胺氧化物水溶液中的纤维素悬浮液。所述胺氧化物含有最多达 40%（重量）的水。加热纤维素的含水悬浮液，并在减压下除去水，直到纤维素溶解到溶液中。

由 DE-A-2844163 已知，为了制备纤维素纤维，在拉丝嘴和沉淀槽之间设置一个或多个空气间隙，以实现喷嘴拉丝。这种喷嘴拉丝是必需的，因为在形成的拉丝溶液与装水的沉淀槽接触后，丝的拉伸过程变得十分困难。在沉淀槽中，在空气隙中调节的丝结构固定。

DE-A-2830685 进一步公开了纤维素丝的制备方法，在加热状态下，将叔胺氧化物的纤维素溶液拉制成长丝，长丝遇空气冷却，接着进入沉淀槽中，使溶解的纤维素沉淀。再用水润湿拉成丝的丝表面，以避免其弯曲，而使相邻的丝粘结。

WO93/13670 公开了制备无缝管形膜的装置。按照该文件公开的方法，通过配有环形挤压缝口的挤压喷嘴使纤维素溶液形成管，通过圆柱形芯轴拉制并进入到沉淀槽中。由此挤压的管不会粘附到芯轴表面上，芯轴的表面覆盖有水层，使得管的内侧胶凝并通过圆柱形芯轴滑动。但是，该装置存在的缺点是为了润湿芯轴表面而供入的水会上升到挤压缝口中，润湿喷嘴前端，由此在真正的挤压过程中，不仅已经发生不期望的胶凝，而且还使挤压喷嘴冷却。因此，这不是人们所希望的，因为经冷却的喷嘴会使需挤压的溶液冷却，由此会降低其粘度，这样就不再能无缺陷地挤压出厚度均匀的膜。对此，如果要制备厚度不同的膜，那么只有化费昂贵地改建上述装置。

EP-A-0042517 公开了由纤维素制备渗析薄膜的方法，其中所述的薄膜借助于相应的喷嘴由平面膜或管形膜或空心丝制成。

WO95/35340 公开了一种通过拉丝纤维素溶液到沉淀槽中制备定向纤维素膜的鼓泡法，其中通过制膜鼓泡喷嘴和置于沉淀槽下方的外部空气间隙挤压溶液。定向程度通过纵向和横向拉伸提高。

DE-A-19515137 公开了一种管形膜的制备方法，根据该方法，首先将纤维素溶液挤压成管，用这种方式，即从环形喷嘴出口到进口处在挤压方向上将这种管拉伸到沉淀介质中，并通过在管内部空间起作用的气体过剩压以 1:1—1:10 的比例扩展，即拉长。通过这种拉长，使得管因此与挤压方向垂直拉伸。

WO95/07811 公开了一种上述种类的装置，即通过挤压叔胺氧化物的纤维素溶液到位于装置下方的沉淀剂中来制备纤维素管形膜，所述装置包括配有基本上呈环形的挤压缝口的挤压喷嘴，其中在由挤压缝隙形成的环的内部设置有用于沉淀剂的输入管和用于所述沉淀剂的输出管。在该装置中，输出管的下方设置有间隔垫圈，它能防止沉淀槽中挤压管形膜的倒坍。

现有技术中，制备管形膜的装置结构复杂。因此，本发明的目的是提供一种能够制备管形膜的装置，该装置结构简单。

通过将叔胺氧化物的纤维素溶液挤压到位于装置下方的沉淀剂中来制备纤维素管形膜的本发明的装置包括配有基本上呈环形挤压缝口的挤压喷嘴，在由挤压缝口形成的环的内部设置有用于沉淀剂的输入管和用于所述沉淀剂的输出管，其特征在于用于沉淀剂的输入管的底端位于所述沉淀剂输出管的下方。

已经表明在本发明的装置中，按简单的方式来调节管内部的液面并首先保持恒定。此外，已经证明当沉淀剂在管的内部与挤压方向即在沉淀槽中的传送方向逆流时，对沉淀过程是有利的。在这方面，本发明也与现有技术不同，因为，如下所述，新鲜的沉淀剂总是与膜面接触，在沉淀状况下，纤维素的含量已经较高。与此相反，胺氧化物增加到最高的沉淀剂与膜面接触，其中纤维素仍以很低的量沉淀。

本发明一个优选的实施方式的装置的特征在于，在挤压缝口的下方设置有间隔器，优选地应如此构成间隔器，使得它们位于基本上呈圆形的区域内。

间隔器的横截面面积要比由挤压缝口的环形成的那个面积大。按这种方式，可使管形挤压溶液的拉伸与传送方向垂直。

间隔器的横截面面积也可比由挤压缝口的环形成的那个面积小。

间隔器优选地应这样构成，使得它的横截面面积的大小可以改变。例如该横截面可以是带有可移动滑道类似于一个带孔隔板的一个圆盘或一个圆环时，可移动的部件可彼此重叠或相互交错地滑动，从而可改变其外径。

另外，横截面面积大小的改变也可这样来实现，可用空气、水或这样的一类物质进行进气冲击由弹性环例如橡胶制成的间隔器。通过置于内部的介质来调节弹性环的直径。该实施方式的另一种方案的要点在于使用不完整的环，而是内侧由固体部件，例如钢或塑料组成并且在该内侧上固定有弹性部件。另一个实施方式的要点在于半形壳也许由其固定点是可移动的弓形片组成，以致于因此而改变其外径（雨伞原理）。

本发明也涉及纤维素管形膜的制备方法，包括通过配有基本上呈环形的挤压缝口的挤压喷嘴挤压叔胺氧化物的纤维素溶液，将该溶液制成管状，并将该溶液输送到沉淀槽中，在这种情况下，不仅它们的内侧，而且它们的外侧与沉淀剂接触，由此，纤维素沉淀并且形成管形膜，其特征在于沉淀剂含有叔胺氧化物，其浓度在形成管状溶液的传送方向降低，形成管状的溶液以其内侧与沉淀剂接触。

用本发明的方法可在传送方向和/或与传送方向垂直的方向拉伸形成管状的溶液。

形成管状的溶液可借助于流体静压力或通过气压或借助于间隔器在与传送方向垂直的方向上拉伸。

经沉淀纤维素形成的管形膜在通过沉淀槽传送后干燥，优选使管形膜保持在应力下，以防止收缩。

本发明的方法特别适合于加工在含水N-甲基吗啉-N-氧化物（NMMO）中的纤维素水溶液。

下面借助于附图详细描述本发明装置的一个优选实施方式。

图1表示挤压装置下方部件的横截面图，所述装置包括配有主要呈环状挤压缝口 2 的环形喷嘴 1，用于新鲜沉淀剂（水或胺氧化物/水混合物）的输入管 3 和用于所述沉淀剂的输出管4。

纤维素溶液通过环状拉丝液空间5通过挤压缝口2挤压，由此使纤维素溶液在位于沉淀槽表面7和环形喷嘴1的底侧8之间的空间中挤压成管形膜6。

形成挤压管形膜6的溶液在沉淀槽7中抽出，在沉淀槽中，它们的外侧与沉

淀剂接触，由此使溶解的纤维素胶凝并且使胺氧化物进入到沉淀槽中。在管 6 的内部也有沉淀剂存在，以致于纤维素也在内侧胶凝。在这种情况下，也加入胺氧化物。

在该图中，位于管 6 内部的沉淀剂的液面 8 的高度例如与沉淀槽 7 的相同。沉淀剂通过输入管 3 输入到管 6 的内部并通过输出管 4 排出。按这种方法，可调节管 6 内部的沉淀剂的液面 8。

在本发明的方法中，位于管 6 内部的沉淀剂的液面 8 既可以调得比沉淀槽的液面 7 高，也可以调得比液面 7 低。管 6 内部的沉淀剂的组成可与沉淀槽的组成不同。

管形膜 6 通过导向部件 10 抽出，并由此在传送方向（称之为沉淀槽 7 的方向）拉伸。

管形膜 6 通过间隔器 9 抽出。这种间隔器 9 具有圆形圆盘的形状，所述圆盘通过杆 11 与喷嘴 1 牢固连接。间隔器 9 具有用于物质交换的常规钻孔 9a。输入管 3 贯穿间隔器 9。也可用环来代替圆盘作为间隔器。

用间隔器 9 拉伸管 6，这就与垂直于传送方向的拉伸相适应。应该清楚，圆形间隔器越大，垂直于传送方向的这种拉伸就增加。

由于通过输入管 3 供入新鲜的沉淀剂和通过位于输入管 3 底端之上的输出管 4 输出所述用过的也称为含胺氧化物的沉淀剂，所以在液面 8 的方向上胺氧化物的浓度增加或者换句话说，在管形膜 6 的传送方向上降低。

在输入管 3 的底端，也可设置有导向板（未示出），以使来自输入管 3 的液流向上转动液面 8。

垂直于传送方向的拉伸也可通过用流体静压力来代替间隔器实现。对此，简单的方法是将管 6 内部的沉淀剂的液面 8 调节到比沉淀槽的液面 7 高。在液面 7 之上的位于管 6 内部的沉淀剂的这部分压力起到拉伸的作用。

拉伸也可借助于气压来实现，在这种情况下，当然必须在喷嘴 1 上设置一个气体输入管（未示出），借助于该气体鼓风位于喷嘴底侧 8 和沉淀槽 7 之间空间中的管形膜 6。此外，也可使气体进行交换，也就是说，用过量的气体进行加工。在这种情况下，当然也应在喷嘴上设置一个气体输出管（未示出）。

说　明　书　附　图

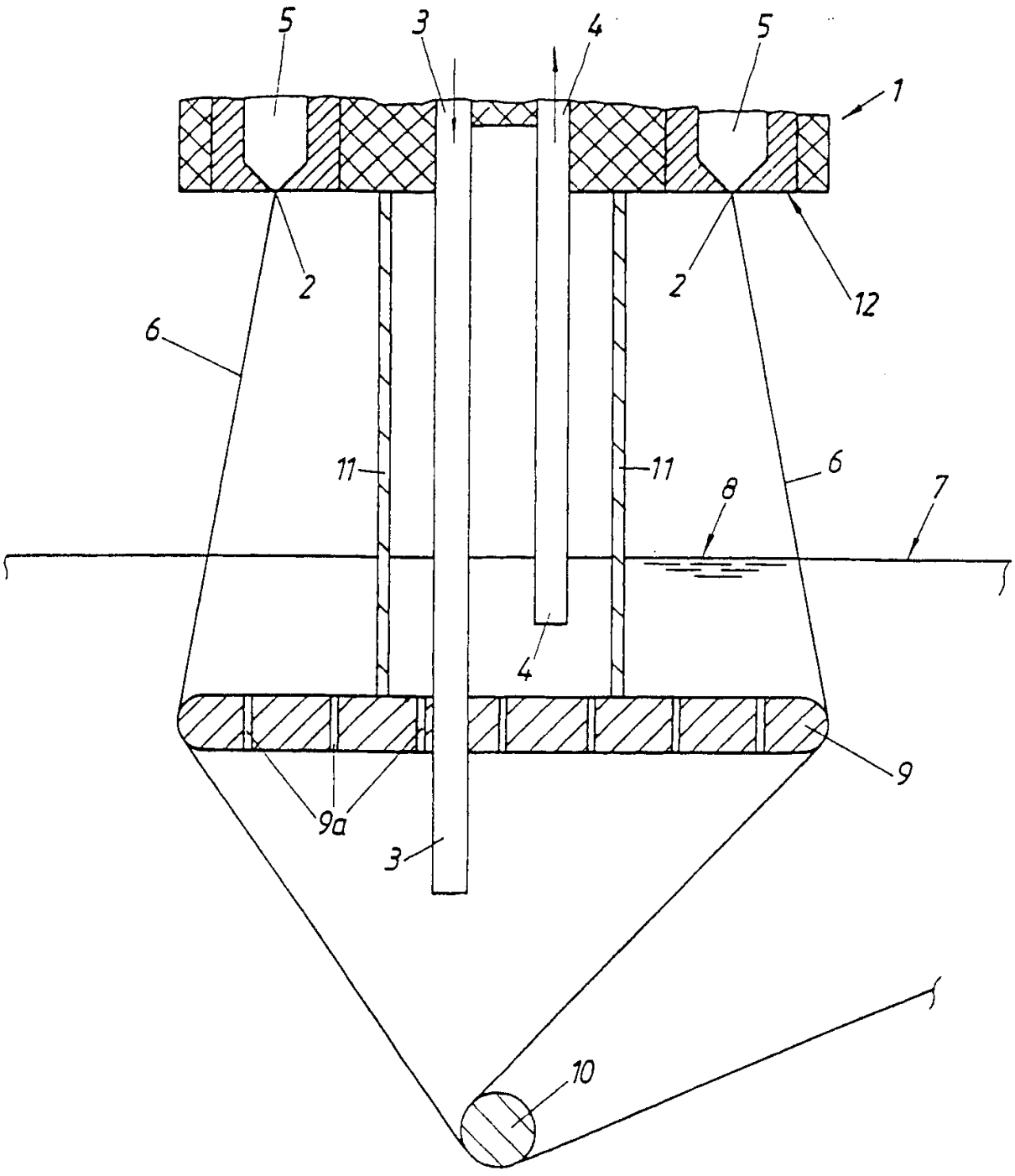


图　1