

申請日期	85.11.10
案號	85100226
類別	D/F 6/6

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

299362

發明專利說明書
新 型

一、發明 名稱	中 文	鹼性氣體吸收纖維及其製法
	英 文	BASIC GAS ABSORPTIVE FIBER AND PRODUCTION THEREOF
二、發明 創作人	姓 名	1. 田 中 孝 二 2. 鶴 海 英 幸 3. 山 本 葉 子
	國 籍	1. 日 本 2. 日 本 3. 日 本
	住、居所	1. 岡 山 縣 岡 山 市 益 野 町 432-9 2. 岡 山 縣 岡 山 市 西 大 寺 新 地 328 番 地 3. 岡 山 縣 岡 山 市 金 岡 東 町 3 丁 目 1 番 10 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	日本益克斯隆工業股份有限公司 (日本エクスラン工業株式会社)
	國 籍	日 本
	住、居所 (事務所)	大 阪 市 北 區 堂 島 浜 2 の 2 の 8 (東 洋 紡 ビ ル)
	代 表 人 姓 名	三 宅 隆

299362

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權
1995年1月13日 特願平7-21306

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明之背景

1. 本發明之領域

本發明乃有關鹼性氣體吸收纖維及其製法，本纖維能可逆的，迅速的及重覆地吸收及釋出鹼性氣體。

2. 以往技藝之說明

近年來由於生活形態的改變及環境越來越擁擠，往往會聞嗅到令人討厭的氣味。典型的臭味來自硫化氫、甲硫醇，及例如氨和甲胺之鹼性氣體。

已知有數種除臭纖維，例如表面固定附著脫臭劑之纖維，和由活性碳所製之纖維。前者之缺點是不耐用及手感差，後者之缺點是太貴，脫氨臭效果差，且須高溫才能再生或需用特殊化學品做化學再生。鹼性氣體用之脫臭纖維通常是利用中和反應脫臭。但以參與中和反應之物質處理所得之脫臭纖維的脫臭能力不高。亦可在纖維分子上引入官能基而形成脫臭纖維，例如是引入羧基之丙烯腈系纖維。此項技術的缺點是官能基引入量越多，則所得纖維機械強度越差。總之，目前尚無機械性質好及脫臭能力高的脫臭纖維。

本發明之扼要說明

本發明之目的乃提供鹼性氣體吸收纖維及其製法，本纖維能迅速吸收大量鹼性氣體，容易操作，容易再生，且擁有能加工成各種形狀所需之良好機械性質。

本發明首先有關一種鹼性氣體吸收纖維，其為交連之丙烯腈系聚合物，由於以“胍”(hydrazine)交連，故

五、發明說明(2)

氮含量上升1.0至8.0%重量，並在一部分其餘的腈基上引入2.0至6.0毫莫耳/克的羧基，而在剩下的，腈基上則引入醯胺基，本纖維之拉伸強度為1克/丹尼或以上。

其次本發明有關本鹼性氣體吸收纖維之製法，係以肼處理丙烯腈系纖維，使得氮含量上升1.0-8.0%重量，然後進行水解，於一部分其餘的腈基引入2.0-6.0毫莫耳/克的羧基，並且在剩下的腈基上引入醯胺基。

附圖之簡單說明

圖1乃本發明纖維對於氮之吸收速率圖，該吸收速率係以氣體試樣中氮濃度隨時間消逝而減低之情形表示。

本發明之詳述

本發明之鹼性氣體吸收纖維乃以含有40%重量以上，較佳為50%重量以上之丙烯腈的丙烯腈聚合物所製之丙烯腈纖維為本體。此丙烯腈系纖維可呈短纖維，纖維束，紗，織物或不織布之形式，亦可為中間產物或下腳纖維。丙烯腈聚合物可為均聚物或共聚物。共聚單體例如鹵乙烯，偏二鹵乙烯，(甲基)丙烯酸酯，含磺酸之單體及其鹽(如甲基丙烯磺酸及對-苯乙烯磺酸)，含羧酸之單體及其鹽〔如(甲基)丙烯酸及甲叉丁二酸〕，丙烯醯胺，苯乙烯及醋酸乙烯酯。做為開始物質之丙烯腈系纖維可依任何已知之製法生產，該製法並不必有特別的要求及限制。

本發明之製程包含先以肼處理前述丙烯腈系纖維進行交連。第一步可依任何方式進行，只要可使丙烯腈系纖

五、發明說明(3)

維之氮含量增加1.0-8.0%重量即可。在工業生產中，較佳為採用6-80%重量水溶液之胍形式，在50至120℃處理1-5小時。

丙烯腈系纖維中氮含量之增加量乃丙烯腈系纖維以胍交連後之氮含量和原先丙烯腈系纖維原料之氮含量的差。若氮之增加量低於前述之下限，則所得產物不具實用之物理性質。若氮增加量超過前述之上限，則所得產物不具所欲之氣體吸收能力。只要經實驗即可容易地找出反應溫度，濃度及時間對於氮增加量之影響，而建立符合要求之條件。

可用於本發明之胍例如是水合胍，硫酸胍，氫氰酸胍及溴酸胍。

在前述的交連步驟後，進行水解。水解可實質上去除未交連之腈基，結果在一部分的腈基上引入2.0-6.0毫莫耳/克的羧基，並在殘留的腈基上引入醯胺基。水解時乃以鹼金屬或氨之鹼性水溶液，或硝酸，硫酸或氫氰酸之酸性水溶液做熱處理（浸漬或浸滲）。只要做實驗即可容易地尋求反應溫度，濃度及時間對羧基含量之影響，而建立欲得2.0-6.0毫莫耳/克之羧基的條件。偶而亦可使水解和前述之交連同時進行。

以鹼進行水解之場合，必須將羧基轉變為羧酸。其方法是將水解過之纖維浸在氫氰酸、醋酸、硝酸或硫酸之酸性水溶液中，然後乾燥。

若羧基量少於前述下限，則所得產物之吸收能力小於

五、發明說明(4)

典型的脫臭劑活性碳之吸收能力。若羧基量大於前述上限，則所得產物不具實用的物理性質。

經前述之步驟可使得纖維具有大於1克/丹尼以上之拉伸強度且能迅速的吸收大量的鹼性氣體。本纖維亦容易地再生，其法如下述。鹼性氣體之吸收為一種可逆反應，於是在纖維曝露於清潔之空氣中時，被吸收的氣體會釋放出來。（每單位重量的纖維所吸收的氣體量和大氣中氣體濃度成正比）。換句話說，纖維之氣體吸收能力可容易地恢復。

若由具有高“二色性比”(dichroism ratio, 以下詳述)之丙烯腈系纖維製造鹼性氣體吸收纖維，則會具有高拉伸強度。

就裝置，安全及均勻反應而言，較佳為本發明之製程是在裝有循環泵之反應器中進行，在該反應器中前述的交連及水解反應依序地執行。此種反應器例如是歐梅爾染色機。

為使所得纖維具有能實際應用及高氣體吸收能力所需之良好物性，必須採用下述的丙烯腈系纖維為原料。亦即丙烯腈系纖維必須由具有剛果紅二色性比大於0.4，較佳為大於0.5之高取向丙烯腈聚合物所製。“剛果紅二色性比”之測定法記載於日本之“高分子化學”23(252), 193(1966年)。

做為原料之丙烯腈可依任何方式以任何既有的設備製得，只要能具有前述的剛果紅二色性比即可。工業上較

五、發明說明(5)

佳之例子乃全延伸比大於6，較佳為大於8，而收縮率小於30%，較佳為小於20%之纖維。

做為原料之丙烯腈纖維可經延伸取向，但不進行熱處理。(此種丙烯腈系纖維可由丙烯腈聚合物之紡絲液依常法紡絲而得，經延伸取向，但不做乾式加熱壓實及濕式加熱鬆弛之熱處理。較佳之例子乃由乾式紡絲或乾/濕式紡絲所製，並在延伸取向後呈水膨脹之膠體狀態，水膨脹率為30至150%)。其可容易地分散於反應溶液中，並容易地浸滲反應溶液，故可快速交連及水解。順便說，水膨脹率乃含於或附著於纖維上之水量對乾燥之纖維重量的百分率。

如前述本發明之鹼性氣體吸收纖維具有高氣體吸收能力，在此不做理論的探討，但其可能的原因如下。

雖然本發明之纖維得自丙烯腈聚合物，但實質上不含腈基。此點表示接在聚合物鏈上之側鏈和胼反應而形成具有氮之交連結構，及由腈基水解而形成羧基。纖維吸收鹼性氣體之能力乃得自此等羧基，因羧基可經由酸鹼反應和鹼性氣體結合。因為酸鹼反應為可逆反應，故纖維之氣體吸收能力可容易的復原。此外，雖然本纖維並無形成纖維的要素-腈基，而是被羧基取代，但由於具交連結構，故仍具有良好的物性。纖維之加工性決定於具有剛果紅二色性之取向。

實施例

茲以實施例對本發明做更進一步的說明。若無特別註

五、發明說明(6)

明，則例中之百分率係以重量計。氣體吸收實驗係在大氣壓（1氣體）下進行。

下列方法係用來測定羧基含量及鹼性氣體吸收能力。

(1) 羧基含量（毫莫耳／克）

精確地稱取約1克完全乾燥的試樣。在試樣中加入200毫升的水。加熱至50℃後，以1N氫氯酸水溶液調整溶液至PH 2。依常法以0.1N氫氧化鈉水溶液滴定溶液，得滴定曲線。由滴定曲線求得滴定羧基所需之氫氧化鈉水溶液量，並由下列方程式計算羧基量：

$$\text{羧基量 (毫莫耳 / 克)} = 0.1 \times B/A$$

式中A乃試樣之稱取量，單位為克

B乃消耗於羧基之氫氧化鈉水溶液量，單位為厘米³

(2) 鹼性氣體吸收能力

在規定容積之容器中放置規定量的乾燥纖維試樣，並調理在20℃及65%相對濕度。在容器中引入規定濃度的鹼性氣體，且使試樣在20℃及65%相對濕度下之密閉容器中放置2小時。利用氣體偵測管或下述之方法測定容器中氣體濃度。計算原先氣體濃度和殘留氣體濃度之差，即為氣體吸收能力。

氨氣溶液之測法如下。由容器中取出氣體試樣，將氣體試樣和水一起搖晃，使得氣體試樣中之氨溶於水中。以0.01N氫氯酸滴定所得水溶液。由下列方程式計算氨濃度。

$$\text{氨濃度 (ppm)} = D \times V/C \times 10^4$$

五、發明說明(7)

式中C為所取氣體試樣的毫升數

D為滴定所消耗的0.01N氫氯酸水溶液量(厘米³)

V為在測定溫度下, 1莫耳氣體之體積(升)

例 1

製備由90%丙烯腈和10%丙烯酸甲酯組成之丙烯腈聚合物。(在30℃於二甲基甲醯胺中測得之特性粘度 $[\eta]$ 為1.2)。在90份48%硫代氰酸鈉水溶液中溶解10份丙烯腈聚合物, 得紡絲液。依常法紡絲, 然後延伸(全部延伸比為10), 在大氣中乾燥所得纖維(大氣之乾球溫度為120℃, 而濕球溫度為60℃)。乾燥時, 纖維收縮14%。如此得編號為1之纖維試樣, 單絲細度為1.5丹尼, 而剛果紅二色性比為0.58。

按表1所示的條件使纖維I(做為開始物質)進行胼處理及水解)。使處理過之纖維浸在1N氫氯酸水溶液中30分鐘, 接著脫水, 水洗並乾燥。如此得NO.1至7之纖維試樣。

纖維試樣之特性如表1中所示。纖維試樣之鹼性氣體吸收能力如表2所示。測定條件如下:

氨:

原先氣體濃度: 2000ppm

纖維試樣重量: 0.3克

容器之體積: 1400毫升

三甲胺

原先氣體濃度: 100ppm

纖維試樣重量: 6克

容器之體積: 3升

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (8)

表 1

	試樣NO.	脘處理			氫氧化鈉處理			氮之增加量 (%)	羧基含量 (毫莫耳/克)	拉伸強度 (克/丹尼)
		%	℃	hr	%	℃	hr			
例 1	1	35	103	3	10	90	2	4.2	4.8	1.7
	2	7	110	5	5	90	2	2.3	4.2	1.3
	3	80	55	5	8	90	2	1.0	5.8	1.0
	4	70	120	3	10	105	3	7.8	2.1	2.0
對照例	5	35	45	5	10	90	2	0.7	6.1	0.8
	6	35	103	3	5	80	2	4.2	1.7	2.4
	7	35	125	3	10	105	3	8.3	1.9	2.2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

表2

例	纖維 NO.	羧基含量 (毫莫耳/克)	2小時後之氣體濃度 (ppm)	
			氨	三甲胺
例 1	1	4.8	未測出	48
	2	4.2	未測出	49
	3	5.8	未測出	46
	4	2.1	510	62
對照例	5	6.1	未測出	34
	6	1.7	730	68
	7	1.9	630	65
參考例 (活性炭)		-	520	--

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(10)

由表1及2可知纖維試樣NO.1至4之鹼性氣體吸收能力及物性優越。比較起來，對照例纖維5(胼處理後氮增加量不夠)雖然具高的氣體吸收能力，但物性太差(拉伸強度0.8克/丹尼)以致於無法梳理。對照例6纖維(未完全水解)由於羧基含量不夠，故鹼性氣體吸收能力差。同樣地，對照例7纖維(由於過分交連，故水解不足)也因羧基含量太少，故鹼性氣體吸收能力差。

例 2

測定例1所得的纖維試樣NO.1之氮吸收速率，亦即測定氮氣濃度隨時間變化的情形。試驗條件如下：

纖維試樣之重量：0.3克

氮之起始濃度：10,000ppm

容器之體積：1400毫升

溫度：20℃

相對濕度：65%

結果畫在圖1中。由圖可知20分鐘後，容器中的氮濃度就能呈平抑狀態。如此表示吸收速率很大。

例 3

測定例1所得纖維試樣NO.1之氮氣吸收及解吸(再生)能力，其方法是重覆氮之吸收(如例1)和曬太陽3小時共三次。試驗條件如下：

纖維試樣重量：0.46克

氮之起始濃度：44,000ppm

容器體積：1400毫升

五、發明說明 (11)

結果列於下表 3 中。

表 3

重覆再生 之 次 數	被 吸 收 之 氮 量 (毫 升 / 克 纖 維)	再 生 比 (%)
0	125	-
1	98	78
2	98	79
3	98	78

由表中數據可知經第一次的再生循環後，氣體吸收能力降至約 80%，但在其後的再生循環中則不再下降。如此表示曬太陽即可容易地使氣體吸收能力再生。

例 4

仿例 1 製備剛果紅二色性比為 0.55 之纖維試樣 (編為 II)，但以偏二氮乙烯代替丙烯酸甲酯。仿例 1 處理纖維試樣，結果如下：

氮 含 量 之 增 加 量 : 4.0 %
 羧 基 含 量 : 4.8 毫 莫 耳 / 克
 拉 伸 強 度 : 1.6 克 / 丹 尼
 吸 收 後， 容 器 中 之 氮 濃 度 : 未 測 出
 吸 收 後， 容 器 中 之 三 甲 胺 濃 度 : 49 ppm

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝 訂

五、發明說明(12)

此等結果表示纖維試樣(Ⅱ)之物性及鹼性氣體吸收能力均優越。

【本發明之效果】

本發明提供氣體吸收能力及物性均良好的鹼性氣體吸收纖維。本發明亦提供本纖維之工業製法。每公斤的本纖維可吸收30至100克的氨。

前述之鹼性氣體吸收纖維吸收後，只要在乾淨空氣中放置即可容易地再生，因此可重覆地使用。此外，本纖維可配合各種應用而加工成平織布，不織布及針織布等。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

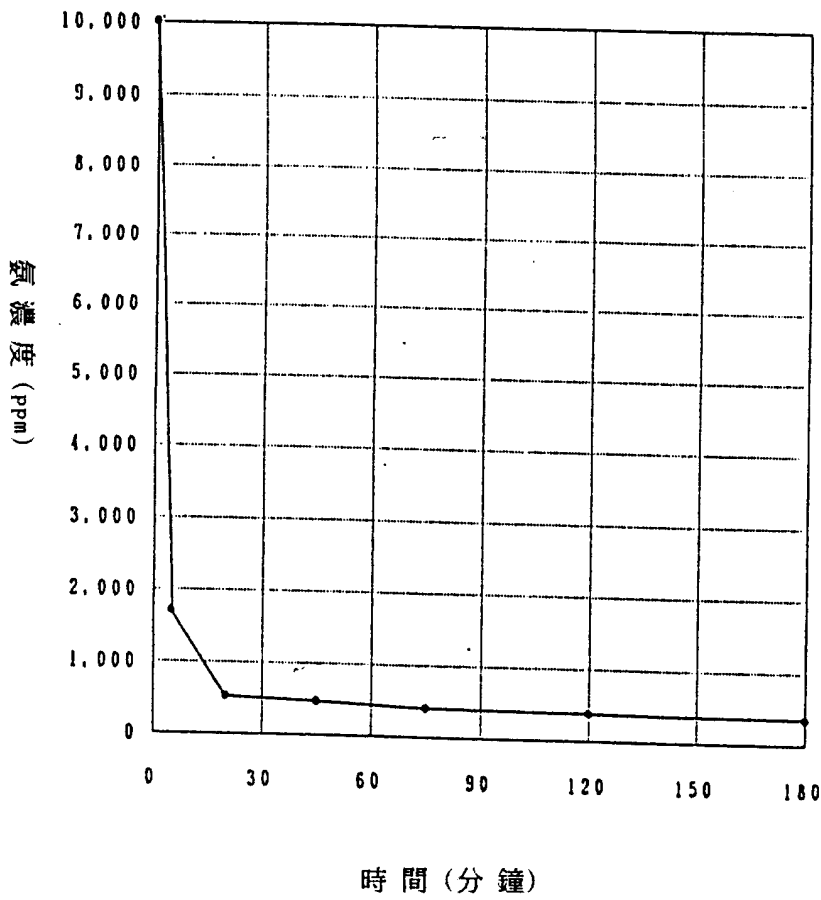
裝

訂

289362

MS100776

951-2689TA



第1圖

四、中文發明摘要(發明之名稱:

鹼性氣體吸收纖維及其製法)

本發明提供能吸收及解吸鹼性氣體之纖維及其製法。一種鹼性氣體吸收纖維，其特徵為該纖維為交連之丙烯腈系聚合物，由於以肼交連，故氮含量會增加1.0至8.0%重量，在一部分的殘餘腈基中引入2.0至6.0毫莫耳/克的羧基，且在剩下的殘餘腈基中引入醯胺基；該纖維之拉伸強度為1克/丹尼或以上。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱: BASIC GAS ABSORPTIVE FIBER AND PRODUCTION
THEREOF)

Disclosed herein is a fiber capable of basic gas absorption and easy regeneration. Disclosed also herein is a process for producing said fiber.

A basic gas absorptive fiber characterized in that said fiber is of crosslinked acrylic polymer and is 1.0-8.0 % by weight in the increase in nitrogen content due to crosslinking by hydrazine, there being introduced carboxyl groups in an amount of 2.0-6.0 m mol/g into a part of the remaining nitrile groups and being introduced amido groups into the remainder of the remaining nitrile groups, and the tensile strength of said fiber is 1 g/d or more.

It is prepared from acrylic fiber by crosslinking with hydrazine and subsequent hydrolysis and conversion of hydroxyl groups into carboxylic acid. It has good processability and can be used repeatedly.

訂

線

六、申請專利範圍

第 85100226 號「鹼性氣體吸收纖維及其製法」專利案

(85年9月1日修正)
年 月 日
補充

六 申請專利範圍：

1. 一種鹼性氣體吸收纖維，其特徵為該纖維為交連之丙烯腈系聚合物，由於以腈交連，故氮含量會增加 1.0 至 8.0% 重量，在一部分的殘餘腈基中引入 2.0 至 6.0 毫莫耳/克的羧基，且在剩下的殘餘腈基中引入醯胺基；該纖維之拉伸強度為 1 克/丹尼或以上。
2. 一種製造鹼性氣體吸收纖維之方法，其特徵為以 6-80 % 之腈於 50-120℃ 處理丙烯腈系纖維歷 1-5 小時而引入交連鍵，故氮含量增加 1.0 至 8.0% 重量，然後於鹼性水溶液或無機酸水溶液中進行水解，因而在一部分殘餘的腈基上引入 2.0-6.0 毫莫耳/克的羧基，並在剩下的殘餘腈基上引入醯胺基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

一

訂