

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96151349

※申請日期：

96.12.31

※IPC 分類：

D01F 1/0

D01F 2/10

一、發明名稱：(中文/英文)

可增加防霉、抗菌及除臭功能之天然纖維素纖維的製法

二、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

聚隆纖維股份有限公司

代表人：(中文/英文) 陳秀卿

住居所或營業所地址：(中文/英文)

彰化縣埔鹽鄉永樂村番金路 94 號

No. 94, Fanjin Rd., Puyan Township, Changhua County 516, Taiwan

國籍：(中文/英文) 中華民國

三、發明人：(共3人)

姓名：(中文/英文)

1. 周文東 Wen-Tung Chou

2. 賴明毅 Ming-Yi Lai

3. 黃坤山 Kun-Shan Huang

國籍：(中文/英文)

中華民國

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明為關於一種「可增加防霉、抗菌及除臭功能之天然纖維素纖維的製法」，其屬於綠色環保製程製造纖維之技術領域，主要是將天然幾丁聚醣（chitosan）高分子予以功能修飾及奈米化，再添加入無毒性的氧化甲基瑪琳（N-methylmorpholine N-oxide，簡稱 NMMO）與木漿所混合的漿液內，配合改良後之 Lyocell 纖維製程，而製成可增加防霉、抗菌及除臭功能應用範圍之天然纖維素纖維。

【先前技術】

按，Lyocell 纖維（又稱溶解性纖維）是將木漿溶於氧化甲基瑪琳（NMMO）溶劑，使用濕法紡製所得之再生纖維素纖維，其生產過程之能耗低，且製程中的氧化胺溶劑可 99.5% 回收再用，故毒性極低又不汙染環境，於使用後廢棄物可自然降解而無害於自然環境，其諸多優點是習知粘膠纖維所無法比擬的，故被譽為 21 世紀綠色纖維。該技術最早由德國 Akzo Nobel 公司分別於 1978 年及 1980 年取得製程專利與產品專利，在 1989 年由國際人造纖維和合成纖維委員會正式命名為『Lyocell 纖維』，之後由英國 Courtaulds 公司（後併入 Accordis 公司）和奧地利 Lenzing 公司成功將其商

業化，推向世界各地市場，全球 Lyocell 纖維的產能在 1992 年不到 2 萬噸，目前已擴大到每年 20 萬噸，預計 2010 年將達到每年 45 萬噸，由此，可預見 Lyocell 纖維於再生纖維素纖維類別中的市場佔有量與影響力將會繼續地增加。

再者，Lyocell 纖維以其優異的服用性能使用於服裝上，可純紡或與棉、麻、絲、毛及合成纖維和粘膠纖維等混紡，並改善其他纖維的性能；故其紗線織造的織物富有光澤、柔軟光滑、自然手感、優良的懸垂性、良好的透氣性和穿著舒適性。以純 Lyocell 織物而言，其具有珍珠般的光澤，固有的流動感使其織物看上去輕薄而具有良好的懸垂性，通過不同的紡織和針織工藝可織造出不同風格的純 Lyocell 織物和混紡織物，因此，常被用於高檔牛仔服、女士內衣、時裝以及男士高級襯衣、休閒服和便裝等衣物上。另在工業用途上，Lyocell 纖維具有較高的強力及幹強力，不僅與滌綸接近且比棉高出許多，其濕強力幾乎達到幹強力的 90%，這也是其他纖維素纖維無法比擬的，故在非織造布、工業濾布、工業絲和特種紙等方面亦得到了廣泛的應用，例如 Lyocell 纖維可採用針刺法、水刺法、濕鋪、幹鋪和熱粘法等工藝所製成之各種性能的非織造布，其性能上均

或幾丁聚醣 (chitosan) ，經由去乙醯化度介於 75%~99% ，再加入習知 Lyocell 纖維製程所使用的氧化甲基瑪琳 (NMMO) 與木漿及酸液的混合溶液中，於加熱攪拌後形成紡絲之膠液 (dope) ，最後以習知之濕式紡絲法來製造出具有防霉、抗菌及除臭功能之纖維素纖維；再由其各實施例的實驗結果得知，依其製程所生產之纖維，必須使用去乙醯化度 85%或 92%的幾丁聚醣，及含量需佔總纖維重 0.5%以上，且溶合所需的纖維素之聚合度在 900 以上，才能製得具有防霉、抗菌及除臭效果的纖維；因此，若選用在聚合度 900 以下之纖維素，即會因無法與幾丁聚醣完全溶合，而不具有防霉、抗菌及除臭的功效，對屬於大量製造纖維的廠商而言，在聚合度的選用範圍上將會受到極大的侷限，且相對地無法藉由該纖維素的聚合度範圍選擇來達成降低製造成本；此外，若去乙醯化度的幾丁聚醣，其佔總纖維重的含量低於 0.5% 以下時，即使是選用聚合度 900 以上的纖維素，仍會因含量不足而無法使製得之纖維產品具有防霉、抗菌及除臭的效果。

至於有關其製程中的溶劑回收再生方式，並無具體揭露技術內容，僅以「一般減壓濃縮方式」之籠統含糊詞句帶過，除無法令人理解外，更令熟悉該項技術業者

存疑？因為，習知 Lyocell 纖維製程中，其加熱溶解所產生的著色現象會溶於水洗液內，故在回收前需先做脫色處理，而目前習知的脫色方式有雙氧水漂白、活性碳床吸附及無機亞硫酸鹽脫色等三種，不同生產規模之業者依其本身成本考量下，而各自採用不同的方式為之，只是不論採用何種方式，欲來處理 Lyocell 製程所產生的大量水洗液數量，其花費於脫色處理之成本絕對是居高不下，以經濟量產觀念來看前述三種方式均不適宜；

此外，經脫色處理後的水洗液內仍含有活性碳與其他的雜質，必須加以過濾濾除，而習知過濾的方式係採用板式壓濾機、或鼓形過濾機、或濾床式過濾機等設備來處理，但在考慮設備費用、過濾速度及濾渣殘液回收量等因素下，其過濾成本仍顯得昂費而不能符合經濟量產之所需；再者，經由脫色、過濾後的水洗液，在施以濃縮處理所得之 NMMO 溶劑，因會含有微量之 NMM，故仍必須再進一步精製後，才能使其恢復成百分之百的 NMMO 品質及減少溶劑損耗，以達到與新鮮溶劑相同的品質標準。凡此種種在實際大量生產過程中必定會發生的情形，豈能以一句「一般減壓濃縮方式」來塘塞略過乎！

【發明內容】

本發明之主要目的在提供一種「可增加防霉、抗菌及除臭功能之天然纖維素纖維的製法」，係將天然幾丁

聚醣高分子原料先經過功能修飾與奈米化，再加入木漿與氧化甲基瑪琳（NMMO）混合後的漿液內，於去除水分後形成紡絲之粘液（dope），再以乾噴濕式紡絲法（Dry-Jet Wet Spinning）將該粘液從紡嘴中擠壓出來，而進入凝固浴中凝固再生成絲，最後經水洗、乾燥及上油等程序後即成；其中，奈米化後的幾丁聚醣可快速有效地與較低聚合度的纖維素完全溶合，使得選用纖維素的聚合度高低範圍可以擴大，且均同樣具有防霉、抗菌及除臭的功能，除可將其應用的範圍增加外，更進而達成降低整體量產製造成本之目的。

本發明之次一目的在提供一種「可增加防霉、抗菌及除臭功能之天然纖維素纖維的製法」，該經功能修飾與奈米化後的幾丁聚醣，其脫乙酰化度可降低至 50%，仍不影響其防霉、抗菌及除臭之功效，而間接地促使量產製造的成本再降低。

本發明之再一目的乃提供一種「可增加防霉、抗菌及除臭功能之天然纖維素纖維的製法」，其經功能修飾與奈米化後的幾丁聚醣高分子，所佔纖維素纖維總重量的比例可低至 0.1%，即具有防霉、抗菌及除臭的功效，使得在添加比例的應用範圍上更有彈性，進而可因應製成不同規格的天然纖維素纖維，並同樣地也能促使量產

製造的總成本降低。

本發明之又一目的為提供一種「可增加防霉、抗菌及除臭功能之天然纖維素纖維的製法」，其在幾丁聚醣、木漿纖維素與氧化甲基瑪琳（NMMO）溶液相混合後的漿液內，另摻入安定劑苯基噁唑（1,3-phenylene-bis 2-oxazoline, BOX），能有效降低溶解粘液的色澤及減少本漿纖維素聚合度的衰退，除可提高纖維產品的物性外，更有助於降低量產製造的成本。

本發明之另一目的即在提供一種「可增加防霉、抗菌及除臭功能之天然纖維素纖維的製法」，其製程中的溶劑回收再生方式，係以精簡有效的設備和經過脫色、過濾、濃縮、精製等四個主要程序，而將水洗液回收成為與新鮮溶劑品質相當的氧化甲基瑪琳（NMMO）溶劑，其損耗率在 0.5% 以下，並使得總回收率達到 99.5% 以上，除對環境不會造成污染外，更有效降低溶劑回收之成本，而具有清潔生產與達到資源再生利用之經濟量產效益。

【實施方式】

為進一步說明本發明之製作流程與功效，茲佐以圖示及各試驗實例詳細說明如后：

請參閱第一圖至第三圖所示，本發明「可增加防霉、抗菌及除臭功能之天然纖維素纖維的製法」，其步

驟包含：

- (a). 選用廢棄蝦蟹殼為原料；先經過酸、鹼處理予以分離純化成幾丁質(chitin)，再經由熱鹼處理後去除N-乙醯基(N-acetyl group)形成幾丁聚醣(chitosan)，最後藉由控制NaOH濃度、加熱溫度及時間，而將該幾丁聚醣施以脫乙醯化(deacetylation)，使其脫乙醯化度介於50%~99%之間，該幾丁聚醣之化學結構圖如第二圖所示。
- (b). 將幾丁聚醣給予功能修飾；其方式有三種：其一，係以分子量控制技術，將幾丁聚醣溶解於稀酸中，使其在一定的反應溫度下，利用不同的反應時間將幾丁聚醣降解，即可得到不同中、低分子量之幾丁聚醣；其二，將前述改質後的中、低分子量幾丁聚醣，再經由四級銨鹽化完成功能修飾；其三，以碘甲烷直接將高分子量幾丁聚醣經由四級銨鹽化來完成功能修飾。
- (c). 經功能修飾後的幾丁聚醣施予奈米化；其對應於步驟(b)中的三種功能修飾後的幾丁聚醣，而分別施予奈米化處理；對應於其一之方式，係以溶膠-凝膠法，將經由分子量控制之中、低分子量幾丁聚醣溶於稀酸中，將適量的鹼加入該幾丁聚醣溶液，經

由其水解、縮合及聚合後，即可反應生成膠體結構的奈米化幾丁聚醣，其奈米化後的平均粒徑為 82nm；對應於其二之方式，仍以溶膠-凝膠法，將經由分子量控制再四級銨鹽化之中、低分子量幾丁聚醣溶於去離子水中，將適量的鹼加入該幾丁聚醣溶液，經由其水解、縮合及聚合後，即可反應生成膠體結構的奈米化幾丁聚醣，其奈米化後的平均粒徑為 65.5nm；對應於其三之方式，亦以溶膠-凝膠法，將經由四級銨鹽化之高分子量幾丁聚醣溶於去離子水中，將適量的鹼加入該幾丁聚醣溶液，經由其水解、縮合及聚合後，即可反應生成膠體結構的奈米化幾丁聚醣，其奈米化後的平均粒徑為 75.5nm，該三種奈米化後的幾丁聚醣，將更具有抗菌性、保濕性及消臭性。

- (d). 將功能修飾與奈米化後的幾丁聚醣加入木漿與氧化甲基瑪琳 (N-methylmorpholine N-oxide, 簡稱 NMMO) 混合之漿液內，另再摻入苯基噁唑 (1,3-phenylene-bis 2-oxazoline, BOX) 安定劑，並使用臥式調漿機，將前述該幾丁聚醣、木漿纖維素、氧化甲基瑪琳 (NMMO) 溶劑及苯基噁唑安定劑等一起置入後，再以 60°C ~ 80°C 低溫一起攪碎調

漿；其中，該選用木漿之纖維素是為 α -纖維素含量在85%以上之長纖維或短纖維，且其纖維素聚合度（degree of polymerization，簡稱DP）為500~1200，該氧化甲基嗎琳（N-methylmorpholine N-oxide，簡稱NMMO）之化學結構圖如第三圖所示。

(e). 使用真空薄膜蒸發器蒸發多餘之水份，以80°C~120°C加熱，於5分鐘內排除水分至5%~13%，即可將纖維素溶解成紡絲之粘液（dope）。

(f). 以乾噴濕式紡絲法（Dry-Jet Wet Spinning）進行紡絲；係將紡絲粘液從紡嘴中擠壓出來，先經過一空氣間隔（air gap）後再進入凝固浴中，而凝固再生成絲，在該空氣間隔中賦予高倍數之紡絲延伸比，使其足以承受凝固浴中液體之流體阻力，以紡製出高強力及較高均勻性及規則性之纖維。

(g). 將凝固再生之紡絲經過水洗及乾燥程序並予以上油後，即製得具有防霉、抗菌及除臭功效之天然纖維素纖維；其中，依製品所需型態可連續捲絲成長纖維，或視長度規格切斷成短纖維。

其中，步驟(b)中以分子量制幾丁聚醣之製備實例如下：將幾丁聚醣溶解於稀鹽酸中，使其在70°C的反應溫度下，再利用不同的反應時間例如0.5小時、1小時、

2 小時、4 小時，而將幾丁聚醣降解，即可得到不同分子量之幾丁聚醣，如下列表 (A) 所示：

表 (A)

hr	0.5	1	2	4
Mw	173300	63600	40900	20300

又，步驟 (b) 中，該碘甲烷四級銨鹽化高分子量幾丁聚醣的製備方式，係將幾丁聚醣與碘甲烷以 1:10 之莫耳比，在水與甲醇之混合液（體積比 11:8）中分散攪拌，反應完後再加入 NaCl 使其溶解，最後收集沈澱物再以丙酮析出，並做減壓乾燥之即成，其修飾率約為 31.2%，如下列表 (B) 所示：

表 (B)

Formula	Elemental analysis			
	C%	H%	N%	O%
$(C_6H_{11}NO_4)_n(161)_n$	39.72	6.31	6.94	40.01
$(C_9H_{18}NO_4^+Cl^-)_n(239.5)_n^*$	44.87	7.11	7.55	34.5

上述步驟 (c) 中，該經分子量控制的中、低分子量幾丁聚醣超微（奈米）化之具體製備方式，係先在不鏽鋼槽中置入 1980 克的水與 20 克的幾丁聚醣，再加入 333 克 18% 的乳酸水溶液來溶解幾丁聚醣，以形成幾丁聚醣水溶液；其中，乳酸在幾丁聚醣水溶液中的重量百分濃

度約為 2.5%，經以濾網濾掉不要的雜質，並將過濾後的幾丁聚醣水溶液置入不鏽鋼槽內，分兩次添加氫氧化鈉水溶液，其所加入的氫氧化鈉水溶液的重量百分濃度約為 1.5%；第一次加入氫氧化鈉水溶液，是以調整幾丁聚醣水溶液的 pH 值至接近 7，經由攪拌使幾丁聚醣水解縮合，以形成幾丁聚醣膠體溶液；此時，幾丁聚醣膠體已初步成形，再第二次加入氫氧化鈉水溶液，調整幾丁聚醣膠體溶液的 pH 值在約 7 到 8 的範圍內，並經由攪拌使幾丁聚醣膠體成形為最終的結構，最後以離心方式自該幾丁聚醣膠體溶液中，即可取得奈米化幾丁聚醣之膠體，其平均粒徑為 82nm。

上述步驟 (c) 中，該經由分子量控制再四級銨鹽化之中、低分子量幾丁聚醣超微（奈米）化之具體製備方式，係先在不鏽鋼槽中置入 3890 克的水與 20 克的四級銨鹽化中低分子量幾丁聚醣，以形成幾丁聚醣水溶液，再以濾網濾掉不要的雜質，並將過濾後的幾丁聚醣水溶液置入不鏽鋼槽內，分兩次添加氫氧化鈉水溶液，其所加入氫氧化鈉水溶液的重量百分濃度約為 1%；第一次加入氫氧化鈉水溶液，是以調整幾丁聚醣水溶液的 pH 值在約 8.5 到 9 的範圍內，經由攪拌使幾丁聚醣水解縮合，以形成幾丁聚醣膠體溶液；此時，幾丁聚醣膠體已

初步成形，再第二次加入氫氧化鈉水溶液，調整幾丁聚醣膠體溶液的 pH 值在約 9 到 9.5 的範圍內，並經由攪拌使幾丁聚醣膠體成形為最終的結構，最後以離心方式自該幾丁聚醣膠體溶液中，即可取得奈米化幾丁聚醣之膠體，其平均粒徑為 65.5nm。

上述步驟 (c) 中，該經由四級銨鹽化高分子量幾丁聚醣超微化之具體製備方式，係先在不鏽鋼槽中置入 3890 克的水與 20 克的四級銨鹽化幾丁聚醣，以形成幾丁聚醣水溶液，再以濾網濾掉不要的雜質，並將過濾後的幾丁聚醣水溶液置入不鏽鋼槽內，分兩次添加氫氧化鈉水溶液，其所加入氫氧化鈉水溶液的重量百分濃度約為 1%；第一次加入氫氧化鈉水溶液，是以調整幾丁聚醣水溶液的 pH 值在約 9 到 9.5 的範圍內，經由攪拌使幾丁聚醣水解縮合，以形成幾丁聚醣膠體溶液；此時，幾丁聚醣膠體已初步成形，再第二次加入氫氧化鈉水溶液，調整幾丁聚醣膠體溶液的 pH 值在約 9.5 到 10 的範圍內，並經由攪拌使幾丁聚醣膠體成形為最終的結構，最後以離心方式自該幾丁聚醣膠體溶液中，即可取得奈米化幾丁聚醣之膠體，其平均粒徑為 75.5nm。

另，上述步驟 (d) 中，該苯基噁唑安定劑摻入添加之實施例如下：其係於氧化甲基瑪琳 (NMMO) 溶劑中摻

入 500~2500 PPM 之苯基噁唑 (1,3 - phenylene bis-2 oxazoline)，再與木漿調和成漿液，如下列表 (C) 所示：

表 (C)

苯基噁唑 添加比例 (ppm)	透過率指數 (470 nm)	聚合度衰退率 (%)
500	20.1	26.2
1000	15.2	20.5
1500	13.8	14.7
2000	10.2	11.6
2500	9.8	11.3

而本發明所使用的苯基噁唑安定劑，相較於習知的六偏磷酸鈉 (Sodium hexametaphosphate, SHMP) 安定劑與沒食子酸 (n-propyl gallate, P.G) 安定劑，會產生較少的著色，其著色指標為 470 nm 分光光度計透過率指數由 51.1 降為 10.2，故可簡化溶劑回收精製程序，提高溶劑回收率，如下列表 (D) 所示；且單價亦較習知之添加劑低廉甚多，而有利於降低溶劑成本，如下列表 (E) 所示。

表 (D)

添加劑種類	纖維素聚合度	纖維素濃度	添加劑添加比例 (ppm)	透過率指數 (470 nm)	聚合度衰退率 (%)
六偏磷酸鈉	950	13.3%	2000	46.8	26.1
沒食子酸	950	13.3%	2000	51.1	26.7
苯基噁唑	950	13.3%	2000	10.2	11.6

表 (E)

(單位：元 / 公斤)

添加劑種類	單價	添加劑添加比例 (ppm)	習用法		本發明	
			溶劑成本	合計	溶劑成本	合計
六偏磷酸鈉	1000.00	2000	270.00	270.27	195.00	195.27
沒食子酸	28000.00	2000	270.00	277.50	195.00	202.50
苯基噁唑	960.00	2000	-----	-----	195.00	195.26

另，上述本發明製程中，其主要溶劑氧化甲基瑪琳 (NMMO) 會在纖維再生水洗時釋出，因數量極大必需加以全部回收以便充分循環使用，該溶劑回收之步驟包含：

1. 脫色：係以活性碳懸浮方式吸付脫色，未脫色液加入 0.05% ~ 0.10% 吸附性和懸浮性良好的活性碳粉末，用鼓風混合吸附複和靜置懸浮吸附交替處理，其兩者之處理時間比例為 1:3 至 1:6，處理時間 8 小時以上即可完成脫色，該方式及程序可簡化設備、節省能源和提高吸附脫色效果。
2. 過濾：係採用二階段過濾，其第一階段粗濾用一般濾芯式過濾器以簡化設備，但為避免活性碳逐漸累積在濾芯最外層而減緩過濾之速度，故助濾劑除預佈於濾芯表面之外，亦在未濾液中加入

0.03%~0.05%，使未濾液含有少量膨鬆助濾劑，則過濾速度大幅提高且可保持不減退，該助濾劑的組成以矽藻土：纖維素=4:1之比例效果最好，粗濾完成後將濾渣殘液離心、脫水、回收，而脫水後的濾渣助濾劑仍具有助濾效果可再回收使用一次。其第二階段精濾使用精密過濾器 UF，精濾後濾液清淨度與新鮮溶劑相同，採用本方式之粗濾和精濾可得低設備費、低損耗率、高處理量、高清淨度之特點。

3. 濃縮：本發明製程因水洗液回收時，其溶劑濃度由 6.5%~8.0% 需濃縮到 50%~55%，每噸纖維約需濃縮除水 90 噸，濃縮負荷極大；當纖維產量較少時：係採用三效濃縮方式，其除水每噸約需蒸汽用量 0.5 噸（雖蒸汽消耗高，但電力消耗較小）；當纖維產量稍大時：則採用 MVR 濃縮方式，其除水每噸約需蒸汽 0.003~0.03 噸（雖蒸汽消耗低，但電力消耗稍大），該二種濃縮方式各適不同產量，但所產生的濃縮液和冷凝水都可全部回收；其中，濃縮液可供製程溶劑之用；冷凝水可供原絲水洗之用。

4. 精製：係採用 80℃ 低溫氧化和中和還原，用 35% H_2O_2

為氧化劑、85% $N_2H_4 \cdot H_2O$ 為中和還原劑，用電位滴定法測定氧化還原之結果，其 NMM 含量可降到 10ppm 以下，可提高 NMMO 純度和減少損耗。

為進一步了解本發明之功效，特依本發明製程，設定不同的組分、條件和參數，而完成下列各試驗之實施例，並詳加說明如下：

實施例一（即本發明樣品編號 1~12）：

備料：取聚合度為 650 之木漿纖維素，再添加脫乙酰化度 87% 及 95% 之幾丁聚糖高分子（chitosan）；

溶劑：以氧化甲基瑪琳（NMMO）為溶劑；

加工：將幾丁聚糖透過功能修飾與予奈米化技術，製作成奈米化水溶性幾丁聚糖，而做為天然纖維素纖維之添加物；

調漿：佔纖維中含量 0.1wt%~5.0wt%，與溶劑氧化甲基瑪琳調配成適當比例之漿液；

脫水：利用真空薄膜蒸發器蒸發多餘之水份，以 80°C ~ 120°C 加熱，5 分鐘內排除水分至 5%~13%；

成漿：將纖維素溶解成粘度適宜呈泥漿狀的紡絲黏液（dope），該紡絲黏液組成表即如【表一】所示；

紡絲：再將此紡絲黏液進行紡絲製程，以押出方式經紡口擠壓出紡絲；

再生：再將此紡絲經過凝固浴再生；

精化：經水洗、乾燥、上油等後續程序之處理，即可以得到具有防霉、抗菌及除臭功能天然纖維素纖維；

成品：經捲絲製程可製得具有連續性之長纖維，或依所需之長度切斷成短纖維。

以上所得的纖維樣品依編號 1~12，進行防霉、抗菌及除臭功能之評估，樣品黏液組成表，如【表一】所示。

實施例二（即本發明樣品編號 13~24）：

備料：取聚合度為 1050 之木漿纖維素，再添加脫乙酰化度 87%及 95%之幾丁聚糖高分子（chitosan）；

溶劑：以氧化甲基瑪琳（NMMO）為溶劑；

加工：將幾丁聚糖透過功能修飾與予奈米化技術，製作成奈米化水溶性幾丁聚糖，而做為天然纖維素纖維之添加物；

調漿：佔纖維中含量 0.1wt%~5.0wt%，與溶劑氧化甲基瑪琳調配成適當比例之漿液；

脫水：利用真空薄膜蒸發器蒸發多餘之水份，以 80℃~120℃加熱，5 分鐘內排除水分至 5%~13%；

成漿：將纖維素溶解成粘度適宜呈泥漿狀的紡絲黏液

(dope)，該紡絲黏液組成表如【表一】所示；

紡絲：再將此紡絲黏液以計量 pump 送至（紡絲機）進行紡絲製程，以押出方式經紡口擠壓出紡絲；

再生：再將此紡絲經過凝固浴再生；

精化：經水洗、乾燥、上油等後續程序之處理，即可以得到具有防霉、抗菌及除臭功能天然纖維素纖維；

成品：經捲絲製程可製得具有連續性之長纖維，或依所需之長度切斷成短纖維。

以上所得的纖維樣品依編號 13~24，進行防霉、抗菌及除臭功能之評估，樣品黏液組成表，如【表一】所示。

【表一】：各樣品黏液組成表

樣品	纖維素聚合度	幾丁聚醣添加比例 (wt %)	甲殼素脫乙酰化度 (%)	纖維素含量 (%)	溶劑含量 (%)	水份含量 (%)
〔實施例一：纖維樣品編號 1~12〕						
1	650	0.1	87	11.6	77.3	11.1
2	650	0.5	87	11.5	77.9	10.6
3	650	1.0	87	12.1	77.2	10.7
4	650	3.0	87	11.5	78.0	10.5
5	650	5.0	87	11.2	77.8	11.0
6	650	7.0	87	11.9	76.9	11.2
7	650	0.1	95	11.5	77.6	10.9
8	650	0.5	95	12.1	77.8	10.1
9	650	1.0	95	11.5	77.7	10.8
10	650	3.0	95	11.2	78.3	10.5

11	650	5.0	95	11.8	78.0	10.2
12	650	7.0	95	12.1	77.8	10.1
〔實施例二：纖維樣品編號 13~24〕						
13	1050	0.1	87	11.8	77.8	10.4
14	1050	0.5	87	11.5	77.1	11.4
15	1050	1.0	87	11.1	78.1	10.8
16	1050	3.0	87	11.2	78.0	10.8
17	1050	5.0	87	11.9	77.0	11.1
18	1050	7.0	87	11.2	78.2	10.6
19	1050	0.1	95	11.9	76.2	11.9
20	1050	0.5	95	12.0	77.5	10.5
21	1050	1.0	95	11.1	78.1	10.8
22	1050	3.0	95	11.9	76.2	11.9
23	1050	5.0	95	11.5	78.0	10.5
24	1050	7.0	95	11.2	78.1	10.7

實施例三【防霉功能之評估】：

試菌：採用 *Staphylococcus aureus* subsp. *Aureus*10451
為測試菌種。

試劑：先將菌數培養至 $5 \sim 70E+5$ (菌數/毫升)，取此
測試菌液 0.2ml 與滅菌過之緩衝鹽水，劇烈搖動
30 下，讓測試菌種分散於溶液中，再讓取溶液經
適當之稀釋。

試驗：取 1ml 進行 agar broth 培養，培養條件為溫度
 35°C 下歷時 48 小時。

計算：然後計算菌落生長數，最後依稀釋倍數及體積計
算即可推算出實際在樣本上之菌數。

評估：以上實驗作 6 次重複，將總菌數平均值經計算後，
依照以下公式算出最後值，即可判斷出樣品的防

霉效果：

$$\text{Increment or decrement} = \log \left(\frac{B}{A} \right) - \log \left(\frac{C}{A} \right)$$

其中，A：為樣品中不添加幾丁聚醣，測試菌液塗佈於樣品上後，立刻以鹽水取樣培養，求得之菌數。

B：為樣品中不添加幾丁聚醣，測試菌液塗佈於樣品上後，經 18 小時培養，再以鹽水取樣培養，求得之菌數。

C：為樣品中添加幾丁聚醣，測試菌液塗佈於樣品上後，經 18 小時培養，再以鹽水取樣培養，求得之菌數。

評估標準：依測試結果，若增加量 Increment 在 1.6 以上之樣品為具有防霉之效果，各樣品之評估結果如【表二】所示。

【表二】：含幾丁聚醣纖維素纖維防霉功能試驗

樣品	纖維素聚合度	幾丁聚醣添加比例 (wt %)	甲殼素脫乙酰化度 (%)	Increment/Decrement	評估結果 (有/無)
[以實施例一分組：纖維樣品編號 1~12]					
1	650	0.1	87	1.21	無 (X)
2	650	0.5	87	1.72	有
3	650	1.0	87	2.18	有
4	650	3.0	87	2.43	有
5	650	5.0	87	2.65	有
6	650	7.0	87	2.76	有

7	650	0.1	95	1.42	無 (X)
8	650	0.5	95	1.77	有
9	650	1.0	95	2.23	有
10	650	3.0	95	2.44	有
11	650	5.0	95	2.70	有
12	650	7.0	95	2.87	有
〔以實施例二分組：纖維樣品編號 13~24〕					
13	1050	0.1	87	1.21	無
14	1050	0.5	87	1.70	有 (X)
15	1050	1.0	87	2.20	有
16	1050	3.0	87	2.41	有
17	1050	5.0	87	2.58	有
18	1050	7.0	87	2.73	有
19	1050	0.1	95	1.23	無 (X)
20	1050	0.5	95	1.79	有
21	1050	1.0	95	2.25	有
22	1050	3.0	95	2.44	有
23	1050	5.0	95	2.61	有
24	1050	7.0	95	2.79	有

實施例四【抗菌功能之評估】：

根據：本試驗方法為 JIS L1902-1998 定量法。

原理：一般幾丁聚糖是由幾丁質經過去乙醯化後的衍生物；它是一種天然無毒性、可抑制細菌及生物可分解性的高分子，由於其上的正電位置可以與蛋白質上的負電位置結合，故可以對抗真菌類及微生物，它對於細菌和真菌類的抑制作用與其本身之分子量和官能基有關，它在磷脂質中會與矽鋁酸產生鍵結，因此限制了微生物的移動，它的寡聚物可以穿透生物的細胞來抑制 RNA 的轉錄。

試菌：採用 A 菌種：金黃色葡萄球菌 ATCC 6538P 及 B 菌種：肺炎桿菌 ATCC 4352 二種測試菌種。

試物：將本發明之幾丁聚醣做抗菌性的試驗樣品，測試其是否具備抗菌性之功能。

試驗：其中，植菌濃度在 $1.0 \pm 0.3 E + 5$ (菌數/毫升) 內表示實驗有效。而且，以數值 ($1.3 E + 4$) 表示數值為 13000，以下依此而類推，Ma = 未加工樣品，立即沖刷後經 0 小時，求得之菌數；Mb = 未加工樣品，經過 18~24 小時培養後，求得之菌數，Mc = 經加工樣品，經過 18~24 小時培養後，求得之菌數。

計算：細菌成長活性值 BGA，如下式：而 $BGA > 1.5$ 表示實驗有效，細菌成長活性值 $BGA = \log(Mb) - \log(Ma)$ ，抑菌值 $BSN = \log(Mb) - \log(Mc)$ ，殺菌值 $BKN = \log(Ma) - \log(Mc)$

評估標準：依據日本纖維製品新機能評價協議會 JAFET 之抗菌標準，為：抑菌值：BSN 大於 2.2 表示測試樣本有抑菌效果；殺菌值：BKN 大於 0 表示測試樣本有殺菌效果。

【表三】：為以 A：金黃色葡萄球菌 ATCC 6538P 為試驗菌種，含幾丁聚醣纖維素纖維抗菌效

果之試驗結果。

【表四】：為以 B：肺炎桿菌 ATCC 4352 為試驗菌種，含幾丁聚醣纖維素纖維抗菌效果之試驗結果。

評估：由【表三】、【表四】可知，經由本發明所製備出的含幾丁聚醣纖維素纖維，本身對於金黃色葡萄球菌及肺炎桿菌，具備了相當良好的抑菌效果及殺菌效果。

各樣品之抗菌效果試驗結果如【表三】、【表四】所示：

【表三】：含幾丁聚醣纖維素纖維抗菌功能試驗

試驗菌種 (A)：金黃色葡萄球菌 (ATCC 6538P)						
樣品	纖維素聚合度	幾丁聚醣添加比例 (wt %)	甲殼素脫乙酰度 (%)	抑菌值	殺菌值	評估結果 (有 / 無)
〔以實施例一分組：纖維樣品編號 1~12〕						
1	650	0.1	87	>1.7	>1.3	無 (X)
2	650	0.5	87	>4.9	>3.1	有
3	650	1.0	87	>4.9	>3.1	有
4	650	3.0	87	>4.9	>3.1	有
5	650	5.0	87	>4.9	>3.1	有
6	650	7.0	87	>4.9	>3.1	有
7	650	0.1	95	>1.8	>1.1	無 (X)
8	650	0.5	95	>4.9	>3.1	有
9	650	1.0	95	>4.9	>3.1	有
10	650	3.0	95	>4.9	>3.1	有
11	650	5.0	95	>4.9	>3.1	有
12	650	7.0	95	>4.9	>3.1	有
〔以實施例二分組：纖維樣品編號 13~24〕						
13	1050	0.1	87	>1.7	>1.2	無 (X)

14	1050	0.5	87	>4.9	>3.1	有
15	1050	1.0	87	>4.9	>3.1	有
16	1050	3.0	87	>4.9	>3.1	有
17	1050	5.0	87	>4.9	>3.1	有
18	1050	7.0	87	>4.9	>3.1	有
19	1050	0.1	95	>1.8	>1.0	無 (X)
20	1050	0.5	95	>4.9	>3.1	有
21	1050	1.0	95	>4.9	>3.1	有
22	1050	3.0	95	>4.9	>3.1	有
23	1050	5.0	95	>4.9	>3.1	有
24	1050	7.0	95	>4.9	>3.1	有
本試驗方法依據：(JIS L1902-1998 定量法)						

【表四】：含幾丁聚醣纖維素纖維抗菌功能試驗

試驗菌種 (B)：肺炎桿菌 (ATCC 4352)						
樣品	纖維素聚合度	幾丁聚醣添加比例 (wt %)	甲殼素脫乙酰度 (%)	抑菌值	殺菌值	評估結果 (有 / 無)
〔以實施例一分組：纖維樣品編號 1~12〕						
1	650	0.1	87	>2.0	>1.0	無 (X)
2	650	0.5	87	>6.2	>3.1	有
3	650	1.0	87	>6.2	>3.1	有
4	650	3.0	87	>6.2	>3.1	有
5	650	5.0	87	>6.2	>3.1	有
6	650	7.0	87	>6.2	>3.1	有
7	650	0.1	95	>2.0	>1.1	無 (X)
8	650	0.5	95	>6.2	>3.1	有
9	650	1.0	95	>6.2	>3.1	有
10	650	3.0	95	>6.2	>3.1	有
11	650	5.0	95	>6.2	>3.1	有
12	650	7.0	95	>6.2	>3.1	有
〔以實施例二分組：纖維樣品編號 13~24〕						
13	1050	0.1	87	>2.0	>1.0	無 (X)
14	1050	0.5	87	>6.2	>3.1	有
15	1050	1.0	87	>6.2	>3.1	有

16	1050	3.0	87	>6.2	>3.1	有
17	1050	5.0	87	>6.2	>3.1	有
18	1050	7.0	87	>6.2	>3.1	有
19	1050	0.1	95	>2.0	>1.1	無 (X)
20	1050	0.5	95	>6.2	>3.1	有
21	1050	1.0	95	>6.2	>3.1	有
22	1050	3.0	95	>6.2	>3.1	有
23	1050	5.0	95	>6.2	>3.1	有
24	1050	7.0	95	>6.2	>3.1	有
本試驗方法依據：(JIS L1902-1998 定量法)						

實施例五【除臭功能之評估】：

根據：本除臭效果評估以吸收氨氣試驗為除臭之依據。

方法：步驟 1：以密閉的瓶子裝入一定濃度的氨氣；

步驟 2：將定量的含幾丁聚醣纖維素纖維放入瓶內吸收 15 分鐘；

步驟 3：以氣體層析儀 GC 測得含幾丁聚醣之纖維素纖維放入氨氣前後之氣體濃度。

計算：此時，吸收氨氣試驗之除臭性 DOP 的比率值，為：

$$\text{除臭性 DOP} = (C_a - C_r) / C_a$$

其中， C_a 為吸收氨氣前，樣本之氣體濃度。

C_r 為吸收氨氣後，樣本之氣體濃度。

評估：由下列【表五】試驗結果顯示，當奈米化幾丁聚醣之含量達 0.5wt% 以上時，該纖維素纖維對氨氣之吸附作用均可達到 50% 以上，表示測試樣本有良好除臭效果。

各樣品除臭效果之吸收氨氣試驗的結果如【表五】所示：

【表五】：含幾丁聚醣纖維素纖維除臭功能試驗

樣品	纖維素聚合度	幾丁聚醣添加比例 (wt%)	甲殼素脫乙酰化度 (%)	吸氨率 (%)	評估結果 (有 / 無)
〔以實施例一分組：纖維樣品編號 1~12〕					
1	650	0.1	87	18.5	無 (X)
2	650	0.5	87	65.4	有
3	650	1.0	87	69.3	有
4	650	3.0	87	79.5	有
5	650	5.0	87	84.8	有
6	650	7.0	87	85.9	有
7	650	0.1	95	22.8	無 (X)
8	650	0.5	95	66.2	有
9	650	1.0	95	70.7	有
10	650	3.0	95	82.1	有
11	650	5.0	95	85.9	有
12	650	7.0	95	87.3	有
〔以實施例二分組：纖維樣品編號 13~24〕					
13	1050	0.1	87	19.7	無 (X)
14	1050	0.5	87	65.6	有
15	1050	1.0	87	69.3	有
16	1050	3.0	87	80.0	有
17	1050	5.0	87	83.1	有
18	1050	7.0	87	85.2	有
19	1050	0.1	95	22.8	無 (X)
20	1050	0.5	95	64.8	有
21	1050	1.0	95	71.5	有
22	1050	3.0	95	82.1	有
23	1050	5.0	95	85.9	有
24	1050	7.0	95	87.3	有

對於防霉、抗菌、除臭率功能之評估：

一般家庭每次水洗之上限狀況為：以 5g/L 之洗衣

精，在 70°C 之熱水中清洗 45 分鐘。各樣品依據此一般水洗 10 次後，以進行『防霉、抗菌、除臭率』之試驗，所得之結果如【表六】、【表七】及【表八】所示。

實施例六【防霉功能之評估】：

【表六】：含幾丁聚糖纖維素纖維經水洗 10 次後防霉功能試驗

樣品	纖維素聚合度	幾丁聚糖添加比例 (wt%)	甲殼素脫乙醯化度 (%)	Increment/Decrement	評估結果 (有/無)
〔以實施例一分組：纖維樣品編號 1~12〕					
1	650	0.1	87	1.16	無 (X)
2	650	0.5	87	1.58	有
3	650	1.0	87	1.99	有
4	650	3.0	87	2.21	有
5	650	5.0	87	2.55	有
6	650	7.0	87	2.39	有
7	650	0.1	95	1.35	無 (X)
8	650	0.5	95	1.61	有
9	650	1.0	95	2.04	有
10	650	3.0	95	2.22	有
11	650	5.0	95	2.48	有
12	650	7.0	95	2.62	有
〔以實施例二分組：纖維樣品編號 13~24〕					
13	1050	0.1	87	1.16	無 (X)
14	1050	0.5	87	1.56	有
15	1050	1.0	87	1.97	有
16	1050	3.0	87	2.01	有
17	1050	5.0	87	2.32	有
18	1050	7.0	87	2.48	有
19	1050	0.1	95	1.17	無 (X)
20	1050	0.5	95	1.62	有
21	1050	1.0	95	2.06	有

22	1050	3.0	95	2.24	有
23	1050	5.0	95	2.38	有
24	1050	7.0	95	2.46	有

實施例七【抗菌功能之評估】：

【表七】：含幾丁聚糖纖維素纖維經水洗10次後抗菌功能試驗

試驗菌種：肺炎桿菌 (ATCC 4352)						
樣品	纖維素聚合度	幾丁聚糖添加比例 (wt %)	甲殼素脫乙酰化度 (%)	抑菌值	殺菌值	評估結果 (有/無)
〔以實施例一分組：纖維樣品編號 1~12〕						
1	650	0.1	87	>2.0	>0.3	無 (X)
2	650	0.5	87	>3.2	>1.5	有
3	650	1.0	87	>3.6	>2.3	有
4	650	3.0	87	>4.2	>2.2	有
5	650	5.0	87	>4.2	>2.3	有
6	650	7.0	87	>4.2	>2.3	有
7	650	0.1	95	>2.0	>0.3	無 (X)
8	650	0.5	95	>3.2	>1.5	有
9	650	1.0	95	>3.6	>2.3	有
10	650	3.0	95	>4.2	>2.2	有
11	650	5.0	95	>4.2	>2.3	有
12	650	7.0	95	>4.2	>2.3	有
〔以實施例二分組：纖維樣品編號 13~24〕						
13	1050	0.1	87	>2.0	>0.3	無 (X)
14	1050	0.5	87	>3.2	>1.5	有
15	1050	1.0	87	>3.6	>2.3	有
16	1050	3.0	87	>4.2	>2.2	有
17	1050	5.0	87	>4.2	>2.3	有
18	1050	7.0	87	>4.2	>2.3	有
19	1050	0.1	95	>2.0	>0.3	無 (X)
20	1050	0.5	95	>3.2	>1.5	有
21	1050	1.0	95	>3.6	>2.3	有
22	1050	3.0	95	>4.2	>2.2	有

23	1050	5.0	95	>4.2	>2.3	有
24	1050	7.0	95	>4.2	>2.3	有
本試驗方法依據：(JIS L1902-1998 定量法)						

實施例八【除臭功能之評估】：

【表八】：含幾丁聚醣纖維素纖維經水洗10次後除臭功能試驗

樣品	纖維素聚合度	幾丁聚醣添加比例 (wt%)	甲殼素脫乙酰化度 (%)	吸氨率 (%)	評估結果 (有 / 無)
〔以實施例一分組：纖維樣品編號1~12〕					
1	650	0.1	87	17.6	無 (X)
2	650	0.5	87	55.2	有
3	650	1.0	87	68.6	有
4	650	3.0	87	64.4	有
5	650	5.0	87	76.4	有
6	650	7.0	87	71.1	有
7	650	0.1	95	36.2	無 (X)
8	650	0.5	95	63.5	有
9	650	1.0	95	57.2	有
10	650	3.0	95	62.3	有
11	650	5.0	95	69.3	有
12	650	7.0	95	72.4	有
〔以實施例二分組：纖維樣品編號13~24〕					
13	1050	0.1	87	33.6	無 (X)
14	1050	0.5	87	55.1	有
15	1050	1.0	87	59.9	有
16	1050	3.0	87	65.2	有
17	1050	5.0	87	70.3	有
18	1050	7.0	87	70.2	有
19	1050	0.1	95	34.5	無 (X)
20	1050	0.5	95	53.5	有
21	1050	1.0	95	62.8	有
22	1050	3.0	95	67.6	有

23	1050	5.0	95	68.7	有
24	1050	7.0	95	69.2	有

由上列【表二】、【表三】及【表四】之防霉及抗菌功能試驗結果顯示，本發明製程中因將幾丁聚醣經功能修飾與奈米化，故選用纖維素之聚合度在 650 時即具有防霉、抗菌之功效，相較於習知台灣發明專利第 I147162 號所選用纖維素之聚合度卻必須在 900 以上才具有防霉、抗菌之功效，因此，本發明選用纖維素的聚合度高低範圍得以擴大，使其應用的範圍增加外，更可達成降低整體量產製造之成本。

再由上列【表五】之除臭功能試驗結果顯示，本發明目經功能修飾與奈米化後的幾丁聚醣高分子，其所佔纖維素纖維總重量的比例可低至 0.1%，即具有除臭的功效，反觀習知台灣發明專利第 I147162 號，其所佔纖維素纖維總重量的比例必須到達 0.5% 以上，才具有除臭的功效；故本發明在添加比例的應用範圍上更有彈性，又可因應製成不同規格的天然纖維素纖維，且同樣也能促使量產製造的總成本降低。

而由上列【表六】、【表七】及【表八】之水洗 10 次後防霉功能試驗結果顯示，本發明之含奈米化幾丁聚醣纖維經 10 次之熱水及清劑處理後，其纖維之防霉及抗菌功能效果仍然維持水洗前之 90% 左右，確屬具有長

五、中文發明摘要：

本發明是提供一種「可增加防霉、抗菌及除臭功能之天然纖維素纖維的製法」，係將天然幾丁聚醣高分子原料先經過功能修飾與奈米化，再加入木漿與氧化甲基瑪琳（NMMO）混合後的漿液內，於去除水分後形成紡絲之粘液（dope），再以乾噴濕式紡絲法將該粘液從紡嘴中擠壓出來，而進入凝固浴中凝固再生成絲，最後經水洗、乾燥及上油等程序後即成；藉由製程中奈米化的水溶性幾丁聚醣，可使木漿的纖維素聚合度選用範圍擴大，以及降低該幾丁聚醣所佔纖維素纖維內的含量比例，而成為具有低製造成本及大幅增加防霉、抗菌及除臭功能應用範圍之天然纖維素纖維製品的雙重效益。

六、英文發明摘要：

十、申請專利範圍：

1. 一種可增加防霉、抗菌及除臭功能之天然纖維素纖維的製法，其步驟包含：

- (a). 選用廢棄蝦蟹殼為原料；先經過酸、鹼處理予以分離純化成幾丁質(chitin)，再經由熱鹼處理後去除N-乙醯基(N-acetyl group)形成幾丁聚醣(chitosan)，最後藉由控制NaOH濃度、加熱溫度及時間，而將該幾丁聚醣施以脫乙醯化(deacetylation)，使其脫乙醯化度介於50%~99%之間；
- (b). 將幾丁聚醣給予功能修飾；其方式有三種：其一，係以分子量控制技術，將幾丁聚醣溶解於稀酸中，使其在一定的反應溫度下，利用不同的反應時間將幾丁聚醣降解，即可得到不同中、低分子量之幾丁聚醣；其二，將前述改質後的中、低分子量幾丁聚醣，再經由四級銨鹽化完成功能修飾；其三，以碘甲烷直接將高分子量幾丁聚醣經由四級銨鹽化來完成功能修飾；
- (c). 經功能修飾後的幾丁聚醣施予奈米化；其對應於步驟(b)中的三種功能修飾後的幾丁聚醣，而分別施予奈米化處理；對應於其一之方式，係以溶膠-凝膠法，將經由分子量控制之中、低分子量幾丁聚醣

溶於稀酸中，將適量的鹼加入該幾丁聚糖溶液，經由其水解、縮合及聚合後，即可反應生成膠體結構的奈米化幾丁聚糖，其奈米化後的平均粒徑為 82nm；對應於其二之方式，仍以溶膠-凝膠法，將經由分子量控制再四級銨鹽化之中、低分子量幾丁聚糖溶於去離子水中，將適量的鹼加入該幾丁聚糖溶液，經由其水解、縮合及聚合後，即可反應生成膠體結構的奈米化幾丁聚糖，其奈米化後的平均粒徑為 65.5nm；對應於其三之方式，亦以溶膠-凝膠法，將經由四級銨鹽化之高分子量幾丁聚糖溶於去離子水中，將適量的鹼加入該幾丁聚糖溶液，經由其水解、縮合及聚合後，即可反應生成膠體結構的奈米化幾丁聚糖，其奈米化後的平均粒徑為 75.5nm；

- (d). 將功能修飾與奈米化後的幾丁聚糖加入木漿與氧化甲基瑪琳 (N-methylmorpholine N-oxide, 簡稱 NMMO) 混合之漿液內，另再摻入苯基噁唑 (1,3-phenylene-bis 2-oxazoline, BOX) 安定劑，並使用臥式調漿機，將前述該幾丁聚糖、木漿纖維素、氧化甲基瑪琳 (NMMO) 溶劑及苯基噁唑安定劑等一起置入後，再以 60°C ~ 80°C 低溫一起攪碎調

漿；其中，該選用木漿之纖維素是為 α -纖維素含量在85%以上之長纖維或短纖維，且其纖維素聚合度為500~1200；

- (e). 使用真空薄膜蒸發器蒸發多餘之水份，以80°C~120°C加熱，於5分鐘內排除水分至5%~13%，即可將纖維素溶解成紡絲之粘液（dope）；
- (f). 以乾噴濕式紡絲法（Dry-Jet Wet Spinning）進行紡絲；係將紡絲粘液從紡嘴中擠壓出來，先經過一空氣間隔（air gap）後再進入凝固浴中；及
- (g). 將凝固再生之紡絲經過水洗及乾燥程序並予以上油後，即製得具有防霉、抗菌及除臭功效之天然纖維素纖維。

2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，該步驟(b)中以分子量制幾丁聚醣之製備方式，係將幾丁聚醣溶解於稀鹽酸中，使其在70°C的反應溫度下，再利用不同的反應時間下，分別為0.5小時、1小時、2小時、4小時而將幾丁聚醣降解，而得到不同分子量之幾丁聚醣。

3. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中，該步驟(b)中，以碘甲烷四級銨鹽化高分子量幾丁聚醣的製備方式，係將幾丁聚醣與碘甲烷以1:10之莫耳比，在水與

甲醇之混合液（體積比 11:8）中分散攪拌，反應完後再加入 NaCl 使其溶解，最後收集沈澱物再以丙酮析出，並做減壓乾燥之即成，其修飾率約為 31.2%。

4. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該步驟 (c) 中，以分子量控制的中、低分子量幾丁聚醣超微（奈米）化之具體製備方式，係先在不鏽鋼槽中置入 1980 克的水與 20 克的幾丁聚醣，再加入 333 克 18 % 的乳酸水溶液來溶解幾丁聚醣，以形成幾丁聚醣水溶液；其中，乳酸在幾丁聚醣水溶液中的重量百分濃度約為 2.5%，經以濾網濾掉不要的雜質，並將過濾後的幾丁聚醣水溶液置入不鏽鋼槽內，分兩次添加氫氧化鈉水溶液，其所加入的氫氧化鈉水溶液的重量百分濃度約為 1.5 %；第一次加入氫氧化鈉水溶液，是以調整幾丁聚醣水溶液的 pH 值至接近 7，經由攪拌使幾丁聚醣水解縮合，以形成幾丁聚醣膠體溶液；此時，幾丁聚醣膠體已初步成形，再第二次加入氫氧化鈉水溶液，調整幾丁聚醣膠體溶液的 pH 值在約 7 到 8 的範圍內，並經由攪拌使幾丁聚醣膠體成形為最終的結構，最後以離心方式自該幾丁聚醣膠體溶液中，即可取得奈米化幾丁聚醣之膠體，其平均粒徑為 82nm。

5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該步驟 (c)

中，經由分子量控制再四級銨鹽化之中、低分子量幾丁聚醣超微（奈米）化之具體製備方式，係先在不鏽鋼槽中置入 3890 克的水與 20 克的四級銨鹽化中低分子量幾丁聚醣，以形成幾丁聚醣水溶液，再以濾網濾掉不要的雜質，並將過濾後的幾丁聚醣水溶液置入不鏽鋼槽內，分兩次添加氫氧化鈉水溶液，其所加入氫氧化鈉水溶液的重量百分濃度約為 1 %；第一次加入氫氧化鈉水溶液，是以調整幾丁聚醣水溶液的 pH 值在約 8.5 到 9 的範圍內，經由攪拌使幾丁聚醣水解縮合，以形成幾丁聚醣膠體溶液；此時，幾丁聚醣膠體已初步成形，再第二次加入氫氧化鈉水溶液，調整幾丁聚醣膠體溶液的 pH 值在約 9 到 9.5 的範圍內，並經由攪拌使幾丁聚醣膠體成形為最終的結構，最後以離心方式自該幾丁聚醣膠體溶液中，即可取得奈米化幾丁聚醣之膠體，其平均粒徑為 65.5nm。

6. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該步驟 (c) 中，經由四級銨鹽化高分子量幾丁聚醣超微（奈米）化之具體製備方式，係先在不鏽鋼槽中置入 3890 克的水與 20 克的四級銨鹽化幾丁聚醣，以形成幾丁聚醣水溶液，再以濾網濾掉不要的雜質，並將過濾後的幾丁聚醣水溶液置入不鏽鋼槽內，分兩次添加氫氧化鈉水

溶液，其所加入氫氧化鈉水溶液的重量百分濃度約為 1%；第一次加入氫氧化鈉水溶液，是以調整幾丁聚醣水溶液的 pH 值在約 9 到 9.5 的範圍內，經由攪拌使幾丁聚醣水解縮合，以形成幾丁聚醣膠體溶液；此時，幾丁聚醣膠體已初步成形，再第二次加入氫氧化鈉水溶液，調整幾丁聚醣膠體溶液的 pH 值在約 9.5 到 10 的範圍內，並經由攪拌使幾丁聚醣膠體成形為最終的結構，最後以離心方式自該幾丁聚醣膠體溶液中，即可取得奈米化幾丁聚醣之膠體，其平均粒徑為 75.5nm。

7. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該氧化甲基瑪琳 (N-methylmorpholine N-oxide, 簡稱 NMMO) 溶劑的濃度為 50% - 75%。
8. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該幾丁聚醣之分子量為 10,000 ~ 520,000。
9. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該幾丁聚醣之佔纖維素纖維的含量為 0.1wt% ~ 5.0wt%。
10. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該步驟 (a) 中之酸、鹼處理的酸係為鹽酸 (HCl)、硫酸 (H₂SO₄) 等強酸。
11. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該步驟 (a) 中之酸、鹼處理的鹼係為氫氧化鈉 (NaOH)、氫氧化鉀 (KOH) 等強鹼。
12. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中，該步驟 (f) 中，該乾噴濕式紡絲法 (dry-jet wet spinning)

之捲取速度為每分鐘 300~800 公尺。

13. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，該乾噴濕式紡絲法 (dry-jet wet spinning) 製造之天然纖維素纖維，其纖維強度為 2.5g/d~4.0g/d。
14. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，該乾噴濕式紡絲法 (dry-jet wet spinning) 製造之天然纖維素纖維，其纖維伸率為 4.0%~8.0%。
15. 如申請專利範圍第 12 項所述之方法，該乾噴濕式紡絲法 (dry-jet wet spinning) 製造之天然纖維素纖維，其纖維楊氏係數為 50g/d~150g/d。

16. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其製程中溶劑回收之步驟包含：

脫色：係以活性碳懸浮方式吸付脫色，未脫色液加入 0.05%~0.10% 吸附性和懸浮性良好的活性碳粉末，用鼓風混合吸附複和靜置懸浮吸附交替處理，其兩者之處理時間比例為 1:3 至 1:6，處理時間 8 小時以上即成；

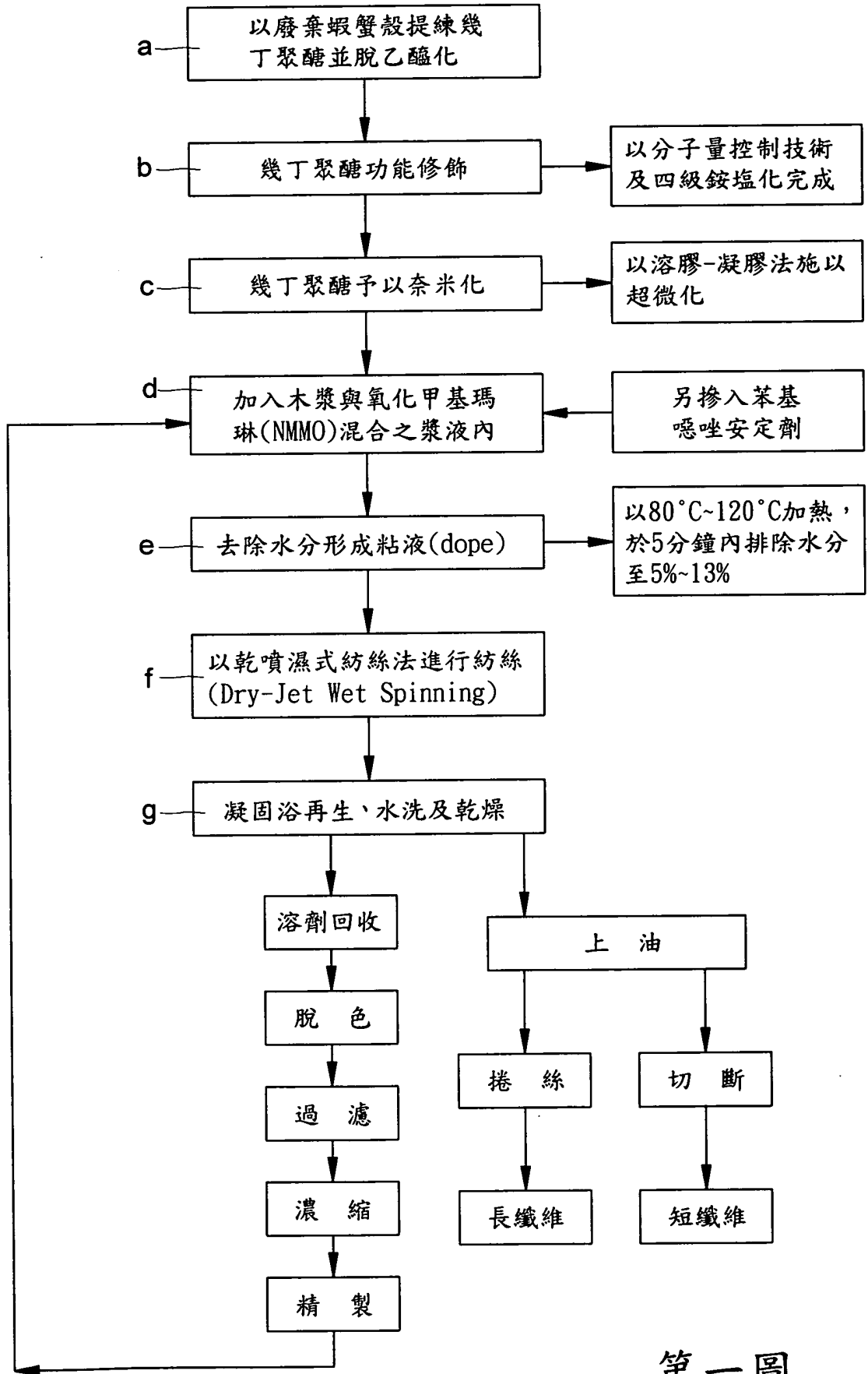
過濾：係採用二階段過濾，第一階段粗濾用一般濾芯式過濾器，並將助濾劑除預佈於濾芯表面之外，另在未濾液中加入 0.03%~0.05%，促使未濾液含有少量膨鬆助濾劑，該助濾劑的組成比例為矽藻土：纖維素 = 4:1，於粗濾完成後將濾渣殘液離心、脫水、回收，其脫

水後的濾渣助濾劑並再回收使用一次，而第二階段精濾係使用精密過濾器 UF 為之；

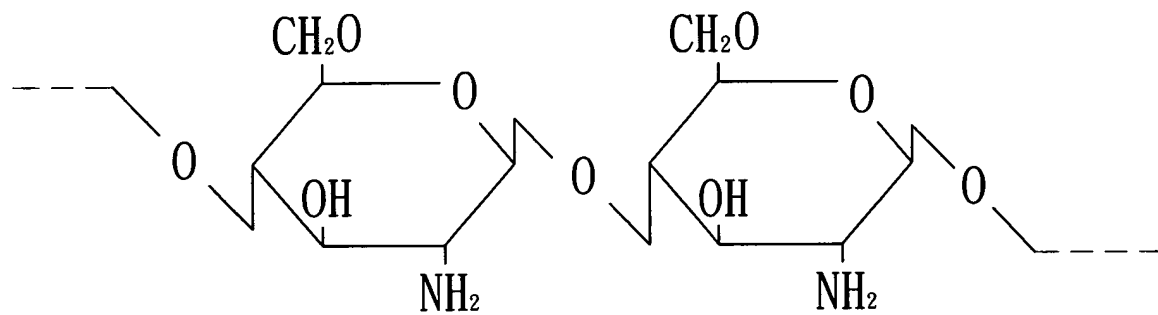
濃縮：當纖維產量較少時：係採用三效濃縮方式，其除水每噸約需蒸汽用量 0.5 噸，其蒸汽消耗高，但電力消耗較小；當纖維產量稍大時：則採用 MVR 濃縮方式，其除水每噸約需蒸汽 0.003~0.03 噸，其蒸汽消耗低，但電力消耗稍大，該二種濃縮方式所產生的濃縮液和冷凝水均全部回收；其中，濃縮液可供製程溶劑之用；冷凝水可供原絲水洗之用；及

精製：係採用 80℃ 低溫氧化和中和還原，用 35% H_2O_2 為氧化劑、85% $N_2H_4 \cdot H_2O$ 為中和還原劑，再用電位滴定法測定氧化還原之結果，其 NMM 含量可降到 10ppm 以下，並可提高 NMMO 純度和減少損耗。

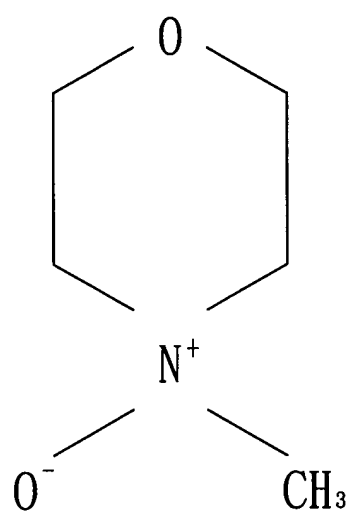
十一、圖式：



第一圖



第二圖



第三圖

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(一)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

本案的代表圖並無元件的代表符號，所以本案的摘要中並無元件代表符號簡單說明，合先敘明。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

優於粘膠纖維產品。此外，某些歐洲公司正對 Lyocell 纖維在縫紉線、工作服、防護服、尿布、醫用服裝等方面的應用進行研究，亦有日本的紙張製造商也在開發 Lyocell 纖維在特種紙用途方面的研究。

由於環保及保健觀念的高漲，對於衣著材料品質的要求也水漲船高，尤其是纖維的防霉、抗菌及除臭功能更是其中最為消費者所關心。考諸傳統抗菌纖維之製備方法，最常用的有『添加抗菌劑法』和『纖維表面塗佈法』，然而這兩種方法的共同缺點是經染整等後處理後，其抗菌效率維持度較差，容易衍生對身體有害之物質。

於是，改以生物性方法來改善乃因應而生，例如台灣發明專利第 I147162 號「具防霉、抗菌及除臭功用之纖維製造方法」即屬之，其係以水溶性幾丁聚醣配合 Lyocell 纖維製程，來製造出具有防霉、抗菌及除臭功能的纖維。惟，眾所周知，幾丁質、幾丁聚醣是由單體 N-乙醯葡萄糖胺醣與葡萄糖胺醣以 β -1,4 鍵結而成的直鏈狀高分子聚合物；幾丁質類物質在自然界中分佈很廣，蝦蟹殼中也含有相當豐富的幾丁質（參見學者們，賴，1979；Austin et al., 1981；Knorr, 1984 等論述），就食品加工廢棄物利用的觀點，幾丁質和幾丁聚醣相當

值得加以開發利用。此外，蝦蟹加工的產量及產值，是台灣水產加工品長久以來的主要項目，其廢棄物中富含蛋白質、蝦紅素、幾丁質等有價值之組成，如不加以處理，極易造成生態環境的負擔，若能將之利用以製造高價值的產品，不僅能解決廢棄物的問題，又能增加經濟的價值，可謂一舉數得（參見學者陳與金/1995 及曾/1997 兩人之論述）。

又蝦蟹類的甲殼經適當的純化後約可得到 20%~30%的幾丁質類物質(Bough, 1975)，若欲得到多種不同乙醯化程度的幾丁聚醣，尚可將幾丁質經高溫熱鹼的去乙醯處理而獲得（參見 Knorr, 1984；Grant et al., 1988；林，1992 等論述）。幾丁質/幾丁聚醣之應用領域很廣泛（參見 Muzzarelli, 1977、1985；Knorr, 1984；Grant et al., 1988；Sandford, 1989；林，1992；Simpson et al., 1994；陳與金，1995；曾，1997 等論述），其具有生物分解性與生物相容性之優點，而不會對環境造成傷害。

因此，詳閱該台灣發明專利第 I147162 號「具防霉、抗菌及除臭功用之纖維製造方法」的專利說明書及其申請專利範圍可知，其製法乃是將習知來自蝦蟹類的甲殼，經適當提煉後所獲得 20%~30%的幾丁質 (chitin)

1 效型之防霉、抗菌及除臭之天然纖維素纖維。

綜上所陳，本發明因將幾丁聚醣經功能修飾與奈米化，使得奈米化後的幾丁聚醣可快速有效地與較低聚合度的纖維素完全溶合，而在選用纖維素的聚合度高低範圍及其應用範圍上可以擴大，且其所佔纖維素纖維總重量的比例亦可降低至 0.1% 以下，均具有明顯防霉、抗菌及除臭功能，同時促使整體量產製造之總成本更為有效地降低，確為具有高度產業利用性之創新發明，亦符合發明專利之各要件，爰依法提出申請。

【圖式簡單說明】

第一圖：係本發明之製造流程圖。

第二圖：係本發明使用之幾丁聚醣 (chitosan) 化學結構圖。

第三圖：係本發明使用之氧化甲基瑪琳 (N-methylmorpholine N-oxide, 簡稱 NMMO) 化學結構圖。