



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510097102.0

[45] 授权公告日 2007 年 12 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 100354461C

[22] 申请日 2005.12.30

[21] 申请号 200510097102.0

[30] 优先权

[32] 2004.12.30 [33] KR [31] 10-2004-0116907

[73] 专利权人 株式会社晓星

地址 韩国京畿道

[72] 发明人 权益铉 崔秀明 王英洙 金圣龙
李泰政

[56] 参考文献

US5891375 1999.4.6

US5951933 1999.9.14

审查员 高德洪

[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司
代理人 丁香兰

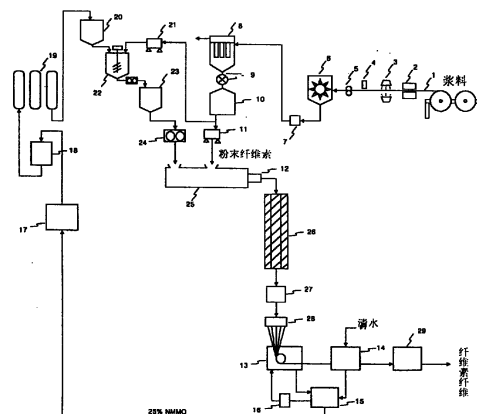
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 3 页

[54] 发明名称

纤维素纤维的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及在低温下制造均匀的纤维素溶液以及用该纤维素溶液制造的纤维，该制造方法中，工序(A)，在液态浓缩 N-甲基吗啉-N-氧化物中溶解少量的 0.01 重量%~5 重量%的纤维素粉末来制造 N-甲基吗啉-N-氧化物溶液；工序(B)，将所述溶解有少量的纤维素粉末的 N-甲基吗啉-N-氧化物溶液和纤维素粉末注入捏炼机，在捏炼机内无减压过程地将纤维素混合、溶胀以及部分溶解制作成糊状，然后将所述糊状物提供给挤出机，得到均匀的纤维素溶液；工序(C)，将所述纤维素溶液通过纺丝喷嘴挤出纺丝后，通过空气层到达凝固浴后，使其凝固从而得到复丝；工序(D)，对所获得的复丝进行水洗、干燥和上油处理以及卷取，由此得到纤维素纤维。



1、纤维素纤维的制造方法，包括以下工序：

工序(A)，在液态浓缩 N-甲基吗啉-N-氧化物中溶解少量的 0.01 重量%~5 重量%的纤维素粉末来制造 N-甲基吗啉-N-氧化物溶液；

工序(B)，将所述溶解有少量的纤维素粉末的 N-甲基吗啉-N-氧化物溶液和纤维素粉末注入捏炼机，在捏炼机内无减压过程地将纤维素混合、溶胀以及部分溶解制作成糊状，然后将所述糊状物提供给挤出机，得到均匀的纤维素溶液；

工序(C)，将所述纤维素溶液通过纺丝喷嘴挤出纺丝后，通过空气层到达凝固浴后，使其凝固从而得到复丝；以及

工序(D)，对所获得的复丝进行水洗、干燥和上油处理以及卷取。

2、如权利要求 1 所述的纤维素纤维的制造方法，其特征在于，所述工序(A)中，纤维素少量溶解之后，液态 N-甲基吗啉-N-氧化物是在被保持在 50℃~95℃进行供给的。

3、如权利要求 1 所述的纤维素纤维的制造方法，其特征在于，所述工序(B)中，被注入溶解有少量纤维素粉末的 N-甲基吗啉-N-氧化物溶液和纤维素粉末的捏炼机被保持在 50℃~95℃。

4、如权利要求 1 所述的纤维素纤维的制造方法，其特征在于，对于在所述工序(B)中的挤出机内溶解的最终纤维素溶液，其纤维素的含量相对于全体重量为 5 重量%~20 重量%的浓度。

5、如权利要求 1 所述的纤维素纤维的制造方法，其特征在于，在所述工序(A)中，相对于全体重量，N-甲基吗啉-N-氧化物溶液的含水量为 10 重量%~18 重量%。

6、如权利要求 1 所述的纤维素纤维的制造方法，其特征在于，所述工序(B)中，向捏炼机提供被保持在 50℃~95℃的温度的溶解有少量纤维素的液态 N-甲基吗啉-N-氧化物。

7、如权利要求 1 所述的纤维素纤维的制造方法，其特征在于，所述工序(A)或者工序(B)的纤维素粉末混合了聚乙烯醇、聚乙烯、聚乙二醇、

聚甲基丙烯酸甲酯或者纤维素衍生物。

8、如权利要求 1 或 7 所述的纤维素纤维的制造方法，其特征在于，所述工序(A)或者工序(B)的纤维素粉末混合了二氧化钛、二氧化硅、碳或者氯化铵。

纤维素纤维的制造方法

技术领域

本发明涉及在低温下制造均匀的纤维素溶液以及用该纤维素溶液制造的纤维，其中，在液态浓缩 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)中溶解少量纤维素粉末，降低 NMMO 的固化温度后，将所述溶解有纤维素的低温液态浓缩 NMMO 溶液和纤维素粉末注入到捏炼机(kneader)，在捏炼机内无减压过程地将纤维素混合及溶胀制作成糊状，然后提供给挤出机，使其以均匀的状态溶解，从而在低温下也可制造均匀的纤维素溶液。

由所述纤维素溶液制造的纤维的强度及尺寸稳定性优异，不仅能用于衣类单纤维或长丝，也可以有效用作产业用长丝纤维、轮胎以及输送带等的橡胶产品的增强材料。

虽然纤维素与其他物质的亲和力强，但是因为其分子间或者分子内具有由牢固的氢键形成的结晶结构，使用一般的溶剂难以使其溶解，能破坏这种结构以制造纤维素溶液的溶剂中，被广泛地采用的是 NMMO。

利用溶剂 NMMO 制造纤维素纤维的工艺中，溶剂可全部回收并可再次使用，这种工艺是无公害的，并且因为制造的纤维和薄膜等具有大的机械强度，所以以纤维素为原料的产品的制造工艺中大多利用这种制造工艺。

专利文献 1 中公开了利用溶剂 NMMO 制造纤维素纤维的工艺。

专利文献 2 和 3 公开了如下纤维素溶液的制造方法，其中，减压蒸馏溶胀分散于 NMMO 水合物中的纤维素，以获得溶解有纤维素的溶液，将其冷却，使纤维素溶液凝固(一种片化)，形成前体(precursor)(固态)之后，用挤出机溶解来制造纤维素溶液。该方法通过利用挤出机，能够实现溶解工艺的单纯化，但是必须经过进行预先片(chip)化的先行工艺，所以需要比较长的时间，能量消耗大，且在前体的温度及湿度的控制上存在问题。

专利文献 4 中公开了如下方法, 其中, 制造含水量为 5 重量%~17 重量%的固态 NMMO 之后, 将其和粉末纤维素一起提供给水平圆筒(cylinder)型高速搅拌机, 对这些进行搅拌, 制作成微粒(granule)状的前体, 再用挤出机将前体溶解, 以此来制造纤维素溶液。由该方法制造的前体的颗粒大小的分布大, 产率低。而且, 还存在以下问题, 如果原料的量增加, 则增加的量越多, 前体(颗粒)的分布越大, 为了运送和储存前体需要复杂的冷却装置。此外, 在固态 NMMO 溶剂的制造和保管方面也存在问题。

专利文献 5~7 中公开了如下制造方法, 其中, 用含水量为 40 重量%的 NMMO 来分散纤维素以形成浆料(slurry), 采用强制薄膜蒸馏装置除去浆料中的过量的水, 以制造纤维素溶液, 该装置能形成 1.5mm~5.0mm 的薄膜溶液层。该方法中, 由于旋转器(rotor)的旋转, 浆料一边向下降, 一边发生蒸发、溶解, 所以会出现由于在垂直方向的向下流动(downstream), 滞留时间短而很难给予足够的剪切力, 因而与所用的原料的量(volume)相比存在效率差的问题。为了在溶液滞留时间内将水蒸发到所要求的水准, 则不可避免地需要使用复杂的减压蒸馏装置。该方法需要持续长时间进行制造, 所以能耗大, 由于纤维素的分解及 NMMO 的变色等导致精制效率性低, 因此将此方法用于制造高强度的纤维时存在问题。

专利文献 8~10 以及 6 中公开了如下的纤维素溶液的制造方法, 其中, 使用水平圆筒型高速搅拌机(mixer)将粉碎成不均匀的板(plate)状的浆料(pulp)和含水量为 22 重量%的 NMMO 混合、溶胀之后, 在储藏装置中(storage hopper)搅拌数小时使其再次溶胀, 然后利用强制薄膜型蒸发装置将高粘性溶液中的水蒸发, 以获得溶解的纤维素溶液。该方法中, 必须另外对制造板状浆料时所产生的粉尘浆料(dust pulp)进行控制, 且水平圆筒型高速搅拌机存在很难排出溶胀溶液等问题。作为解决此问题的方法, 专利文献 11 中公开了一种在搅拌机的排出口具有螺旋推进器(conveyor screw)的水平圆筒型高速搅拌机。

专利文献 12 中公开的技术的特征在于, 为了通过将含水量为约 23

重量%的 NMMO 水合物和纤维素混合物内的水蒸发来制造纤维素溶液，一边在减压状态下使混合物通过直径 1.5mm~6.0mm 的喷嘴，一边进行瞬间真空(减压)蒸发。该方法中包括多级舱室(chamber)。该专利的方法中，使一级舱室(chamber)中的喷嘴的直径大、孔(hole)的个数少，随着舱室的级数增加、喷嘴的直径变小、孔的个数则变多，由此来增加溶液的蒸发截面积，以提高水分的蒸发效率。该专利文献中公开了在最后一级即第 8 级使用挤出机的方法。该方法具有如下不足：各舱室的构成全部不同，用于舱室间转移的螺旋推进器及真空处理阶段过多，装置变得复杂。

专利文献 13 涉及在双螺杆型挤出机中将纤维素粉末直接溶解于液态 NMMO 溶剂，以制造纤维素溶液的方法。在该方法中，在保持 100℃ 的温度下向该挤出机的第一个机筒(barrel)注入含水量为 12 重量%的液态 NMMO，向调节成 75℃ 的该挤出机的第三个机筒提供粉末纤维素之后，进行转送、捏炼，并将温度升高到 120℃，从而制造溶液。该方法中需要 3 个机筒以用于提供纤维素粉末和 NMMO，并且为了溶解纤维素，还需要其它的机筒用于进行溶解。实际上，仅存在溶胀和溶解几乎是同时发生的非常短的溶胀区间，所以由于浆料粉末的不完全溶胀，导致产生含有未溶解的纤维素颗粒的纤维素溶液的可能性高。虽然在制造少量的溶液时是有效的，但是在增加纤维素溶液的制造量的情况下，产生大量的未溶解部分，因而存在必须加大对过滤系统的投资的问题和纺丝周期变短的问题。如果增加溶胀区间，则溶解区间变短，存在挤出机的机筒增加过多的缺点。即使增加载物台(block)，通过增加螺杆的 L/D(length/diameter)，使挤出机的膨胀期间增长，但因为使用同一个驱动轴，所以还是存在很难同时调节溶胀条件和溶解条件的缺点。

专利文献 14 中公开了以下的方法，使用被利用冷空气过度冷却的液态 NMMO，制作经溶胀的纤维素浆料粉末及液态 NMMO 的混合物，并使其溶解以制造高匀质的纤维素溶液，但是在使用冷空气时，不仅不能正确地控制被急冷的 NMMO 的温度，而且在 NMMO 为高浓度时，冷空气中所含有的水分会凝结，所以不能保持 NMMO 的含水量均匀。

如上所述，以往的方法的特征在于，在最初使含有 20 重量%~40 重

量%的水分的 NMMO 和纤维素接触后, 利用各种各样形态的蒸发装置, 将水蒸发, 从而使纤维素溶胀、溶解。此时, 会存在要运送高粘度溶液的问题, 以及存在由下述装置所引起的大容量化和能耗变多等问题, 所述装置例如有为了确保有足够的滞留时间来蒸发高粘度溶液中的水的装置、真空装置等。此外, 虽然还提出了使用含有约 13 重量%的水分的液态 NMMO 来直接溶解纤维素粉末的方法, 但是这种方法存在如下缺点, 如果在 NMMO 的结晶化温度即约大于等于 80℃的状态下与纤维素接触, 则由于 NMMO 对纤维素的反应活性过高, 导致纤维素几乎不发生溶胀而直接溶解, 从而有未溶解成分残留。

从形态学(morphology)上研究溶解用浆料的纤维素纤维, 结果发现, 水通过的被称之为纹孔(pit)的微细孔和细胞壁的厚度等在整体上并不是均匀的, 所以结构中包括部分水容易渗透之处和部分水不易渗透之处, 因而在有限的时间内 NMMO 浸透到纤维素的浸透力存在差异。在用木材纤维(wood fiber)制造浆料时, 根据使用的木材纤维的种类和浆料的制造方法, 能看到这样的倾向。因此, 为了制造均匀的纤维素溶液, 必须将所使用的溶剂充分地浸透于纤维素纤维的全部面积内, 必须使纤维素松弛即使其溶胀。如果不这样做, 纤维素纤维内或者纤维之间会出现局部溶解性差异, 从而引起没完全溶解的有限溶解, 导致有未溶解的纤维素残留。因此, 调节纤维素的密集状态、NMMO 的反应活性就成为制造纤维素溶液的重要技术。

专利文献 1 美国专利 3447935 号

专利文献 2 美国专利 4142913 号

专利文献 3 美国专利 4144080 号

专利文献 4 美国专利 5584919 号

专利文献 5 美国专利 5094690 号

专利文献 6 美国专利 5534113 号

专利文献 7 美国专利 5603883 号

专利文献 8 美国专利 5421525 号

专利文献 9 美国专利 5456748 号

专利文献 10 美国专利 5888288 号

专利文献 11 美国专利 5921675 号

专利文献 12 美国专利 5948905 号

专利文献 13 PCT 国际公开 W097/47790 号

专利文献 14 韩国公开专利公报特 2002-24689 号

发明内容

以往的方法工艺复杂不利于大量生产，因溶液制造时间长而会发生纤维素分解以及 NMMO 变色，这些现象是精制工序的负担，同时还存在高温引起的纤维素分解、纤维素溶液的均匀度低等问题。为了解决这样的问题，制造均匀的溶剂法纤维素纤维(lyocell)用纤维素溶液时，理想的是 NMMO 溶剂能以短时间、低温、低剪切力全面积地充分浸透于纤维素的粗大组织和微细组织内，使其无限制地溶胀后被溶解。

本发明解决了此类以往的问题，提出了在低温下也可以制造均匀的纤维素溶液的方法以及制造由此溶液制造的纤维的方法。

本发明的目的在于提供一种纤维素溶液以及由该纤维素溶液制造的纤维，该纤维素溶液是如下制得的：在液态浓缩 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)中溶解少量纤维素粉末，降低 NMMO 的固化温度，之后，将所述低温液态浓缩 NMMO 溶液和纤维素粉末注入捏炼机，然后在捏炼机内无减压过程地将纤维素混合及溶胀，或者使纤维素部分溶解，使之成为糊状物，然后将所述糊状物提供给挤出机，使其在均匀状态下溶解。

本发明的一个特征是使用捏炼机装置，在捏炼机内进行混合及制作被混合、溶胀并发生部分溶解的糊状物，但并不在捏炼机中完全溶解，之后，提供给仅由溶解工序构成的挤出机。因此，与下述工艺方法相比，本发明能在单位时间内制造出大量的溶液，所述工艺方法中，为了溶解纤维素，使用高浓度 NMMO 溶解纤维素，并且仅使用挤出机，而所述挤出机具有原料注入、混合、溶胀、溶解的区间。同时，与使用低浓度 NMMO 进行混合、溶胀并在除去水进行浓缩的同时进行溶解的复杂装置所构成的方法相比，本发明具有机械装置简单的优点。

根据本发明的优选实施方式, 本发明的制作均匀的纤维素溶液的方法和制造由此溶液制造的纤维的方法包括以下工序: 工序(A), 在液态浓缩 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)中溶解少量的 0.01 重量%~5 重量%的纤维素粉末来制造 NMMO 溶液; 工序(B), 将所述溶解有少量的纤维素粉末的 NMMO 溶液和纤维素粉末注入捏炼机, 在捏炼机内无减压过程地将纤维素混合及溶胀并使其部分溶解, 从而制作成糊状, 然后将所述糊状物提供给挤出机, 得到均质的纤维素溶液; 工序(C), 将纤维素溶液通过纺丝喷嘴挤出纺丝后, 通过空气层到达凝固浴, 然后使其凝固而得到复丝; 以及工序(D), 对所述获得的复丝进行水洗、干燥和上油处理以及卷取。

根据本发明的另一优选实施方式, 工序(A)中, 纤维素少量溶解之后, 能够将液态 NMMO 保持在 50℃~95℃进行供给。

根据本发明的另一优选实施方式, 工序(B)中, 被注入溶解有少量纤维素粉末的 NMMO 溶液和纤维素粉末的捏炼机可以被保持在 50℃~95℃。

根据本发明的另一优选实施方式, 工序(A)中, 相对于全体重量, NMMO 溶液的含水量为 10 重量%~18 重量%。

根据本发明的另一优选实施方式, 在所述工序(B)中的挤出机内溶解后, 对于最终纤维素溶液, 其纤维素的含量相对于全体重量为 5 重量%~20 重量%的浓度。

根据本发明的另一优选实施方式, 工序(B)中, 能够向捏炼机提供被保持在 50℃~95℃的温度的溶解有少量纤维素的液态 NMMO。

根据本发明的另一优选实施方式, 工序(A)或者工序(B)的纤维素粉末可以混合其他的高分子物质。

根据本发明, 通过对浆料片(pulp sheet)的水分进行控制, 使纤维素粉末化, 在液态浓缩 NMMO 中溶解少量的纤维素粉末, 从而使 NMMO 的固化温度变低。由此, 能够在比较低的温度下将 NMMO 溶液提供给捏炼机, 纤维素粉末和 NMMO 溶液能够在捏炼机内以低温状态顺利地进行混合及溶胀。在只使用高温的 NMMO 溶液时, 由于在初期混合及溶胀过

程中纤维素粉末或粉末固块的表面急剧溶胀及溶解，会发生纤维素粉末的凝聚现象。不仅如此，因为只有粉末固块的表面溶解或溶胀，而内侧的粉末被溶解需要长时间，以至可能产生未溶解部分。但是，根据发明的方法，使用在液态浓缩 NMMO 中溶解有少量的纤维素粉末的 NMMO 时，通过 NMMO 的固化温度变低的效果，可以在低温状态下定量地注入 NMMO 以进行混合，从而能够防止在纤维素粉末或粉末固块的表面急剧地生成外膜。由此，即使在低温下也能够制造均匀的纤维素溶液，所以可以在纺丝时使用低温均匀的纤维素溶液，以抑制在挤出机内纤维素在高温下发生分解的特性，从而能够制造出柔软性和强度优异的纤维素成型品。

尤其是，在本发明中，可以将低比重的浆料简单地注入到本发明中提及的具有高内部空间的捏炼机内，可以提高溶液生产量以及纤维素成型品生产量，通过直接注入约 86.5 重量%的浓缩 NMMO，无需另外的减压式水分蒸发装置，从而使装置结构变得简单。同时，通过调节粉末状的纤维素的大小和含水率，可以防止由于粉末状的纤维素之间的缠结而造成只有纤维素的外膜溶胀及溶解，从而防止由此导致纤维素形成未溶解的纤维素颗粒状。所以，过滤器的改换周期变短。进一步，制作预先在捏炼机中溶胀的纤维素糊状物，在将体积最小化的状态下提供给双轴挤出机，可以减少双轴挤出机内的螺杆排列的负担。即，能够将反螺旋或所需盘(needing disk)的插入最小化，使挤出机内的纤维素溶液的滞留时间的分布窄，纤维素的分解可以得到防止。同时，通过在捏炼机中使用剪切力效率高的双轴挤出机，能够降低溶解时间和溶解温度，使原来的浆料聚合度的下降变为最小，因此能够保持为高的分子量。由此，依据本发明中的方法，能够制造出具有优异物理性质的纤维素纤维。

附图说明

图 1 是本发明的在 NMMO 中溶解少量的纤维素粉末并制造均匀的纤维素溶液的工序简图。

图 2 是本发明的整体制造工序图。

图 3 是 NMMO 的固化温度随纤维素浓度变化的变化图。

符号说明

1 浆料片; 2 干燥舱室; 3 干燥空气; 4 含水率测定装置; 5 轧辊(nip roller); 6 粉碎机; 7 送风装置; 8 袋式过滤器; 9 旋转阀; 10 储藏槽; 11 精密重量式计量装置; 12 强制转送装置; 17 精制塔; 18 供给槽; 19 薄膜降下型浓缩塔; 20 套管式储藏槽; 21 精密重量式计量装置; 22 溶解槽; 23 溶液储藏槽; 24 齿轮泵; 25 捏炼机; 26 双轴挤出机; 27 过滤器; 28 喷嘴。

具体实施方式

以下参考附图对本发明进行具体地说明。

图 1 是概略地说明作为本发明的实施例的工序顺序的图, 该实施例中, 在 NMMO 中溶解少量纤维素, 并在低温下制造均匀的纤维素溶液。

使用带刀杆的粉碎机, 图 1 中所使用的纤维素粉末的粒径小于等于 $5000\mu\text{m}$, 优选小于等于 $500\mu\text{m}$ 。粉末的大小超过 $5000\mu\text{m}$ 时, 很难在捏炼机内进行稳定地分散, 并且存在溶胀需要时间长等问题。

首先在浓缩液态 NMMO 中溶解少量的按小于等于 $5000\mu\text{m}$ 制作的纤维素粉末。相对于浓缩液态 NMMO, 纤维素粉末的含量为 0.01 重量%~5 重量%, 优选为 0.1 重量%~3 重量%。纤维素粉末的含量小于 0.01 重量%时, NMMO 的固化温度的降低效果微小, 对溶胀性没有帮助, 与此不同, 如果大于 5 重量%, 则 NMMO 溶液的粘度增大, 在捏炼机内进行混合、溶胀所需的时间长。之后, 采用通常的方法对浓度为 20 重量%~30 重量%的 NMMO 溶液进行浓缩, 制作成含水量为 10 重量%~18 重量%的浓缩液态 NMMO。当含水量小于 10%时, 费用增加, 从而在经济方面不利, 如果含水量大于 18%, 则溶解性下降。然后, 将溶解有少量纤维素粉末的 NMMO 溶液保持在 50°C ~ 95°C 并注入到捏炼机中。接着, 在捏炼机内无减压过程地将纤维素混合及溶胀, 制作成糊状, 再提供给挤出机, 使其在均匀状态下溶解, 从而制造均匀的纤维素溶液。

可以通过齿轮泵或螺杆式供料机将溶解有少量所述纤维素粉末的 NMMO 溶液提供给捏炼机, 优选通过螺杆式供料机注入到捏炼机中。

在经在所述捏炼机内混合及溶胀的纤维素溶液中, 根据纤维素聚合体的聚合度, 相对溶解有少量纤维素粉末的 NMMO 溶液和纤维素的全部重量, 将纤维素粉末的含量的浓度优选设定为 5 重量%~20 重量%, 更优选设定为 9 重量%~14 重量%。如果捏炼机内的纤维素粉末含量小于 5 重量%, 则不能具有作为纤维的物理性质, 与此不同, 如果大于 20 重量%, 则难用液态 NMMO 进行溶解, 从而不能得到均匀的溶液。

根据本发明, 在工序(B)中, 将纤维素溶液注入捏炼机, 然后在捏炼机内无减压过程地将纤维素混合及溶胀, 制作成糊状之后, 提供给挤出机, 使其在均匀的状态下溶解, 从而制作均匀的纤维素溶液。此时所采用的挤出机优选双轴挤出机, 所述双轴挤出机可以具有 3 个~16 个机筒, 或者螺杆的 L/D 在 12~64 的范围内。如果机筒少于 3 个或者螺杆的 L/D 小于 12, 则纤维素溶液通过机筒的时间短, 容易产生未溶解部分。与此不同, 如果机筒多于 16 个或者螺杆的 L/D 大于 64, 则作用于螺杆的应力过大, 有可能发生螺杆变形的情况。

根据本发明, 可以在所述工序(A)或工序(B)的纤维素粉末中混合其他的高分子物质或添加剂。尤其在工序(A)中, 为了溶液的安全性或纺丝性、或付与最终成型物以功能性, 可以混入诸如聚乙烯醇、聚乙烯、聚乙二醇、聚甲基丙烯酸甲酯或者纤维素衍生物等高分子物质或者诸如二氧化钛、二氧化硅、碳或者氯化铵等的添加剂。

图 2 中概略地说明了用于制造本发明的溶剂法纤维素纤维的高均匀纤维素溶液以及纤维的工序。参考图 2, 通过轧辊 5 牵引浆料片 1 并提供给粉碎机 6。此时, 浆料片 1 通过被调整为恒定温度的干燥舱室 2 后, 由干燥空气 3 将其冷却, 并保持于 25℃。在通过轧辊 5 之前, 利用接触式含水率测定装置 4, 对干燥舱室 2 的干燥温度进行控制, 以使含水率不超过 7%。通常所提供的浆料的含水率在 8%~10%左右。但是, 根据各季节的含水率及温度的变化, 粉碎后的储藏槽 10 中储藏的粉末纤维素的含水率会产生偏差。如果含水率高, 浆料之间容易发生凝聚现象, 很难得

到均匀的溶液。而且, NMMO/纤维素/水的组成出现偏差, 通过喷嘴 28 进行纺丝的纤维的粗度也同时发生偏差, 从而不能得到均匀的产物。可以根据装配在带刀的粉碎机 6 的内部的筛轮(screen sheave)的大小, 调节粉末纤维素的粒径, 可以使用小于等于 $5000\ \mu\text{m}$ 的粉末, 优选使用小于等于 $500\ \mu\text{m}$ 的粉末。粉末的粒径大于 $5000\ \mu\text{m}$ 时, 在捏炼机内与 NMMO 进行混合时, 浆料之间容易发生凝聚现象, 从而难以制造均匀的溶液。通过粉碎机 6 的筛轮的粉末状的纤维素, 通过送风装置 7 提供给袋式过滤器(bag filter)8, 空气被排出到外部, 将粉末状的纤维素通过旋转阀(rotary valve)9 提供给粉末纤维素储藏槽 10。然后, 通过精密重量式计量装置 11 将粉末纤维素提供给捏炼机 25 内部。

工序中生成并使用的 NMMO 以 20 重量%~35 重量%的浓度提供给精制塔 17, 除去离子物质和炭化杂质等, 储藏于浓缩塔的供给槽 18。然后再从浓缩塔的供给槽依次定量提供给 3 个薄膜降下型浓缩塔 19, 最终制造出 86 重量%~88 重量%的 NMMO 水溶液。将浓缩的 NMMO 提供给保持在 95°C 的套管(jacket)式储藏槽 20。将从套管式储藏槽 20 中量取的液态 NMMO 和从精密重量式计量装置 21 中量取的纤维素粉末提供给安装有用于高粘度溶解的组合搅拌器(Combination Mixer)的溶解槽 22, 制造出溶解有 0.01 重量%~5 重量%程度的少量纤维素的 NMMO 溶液。所制造的溶液被转送至溶液储藏槽 23, 通过齿轮泵 24 与纤维素粉末一起被定量地提供给捏炼机 25 内部。

对于以热介套管方式来保持温度的捏炼机 25, 可以将其温度调整在大致 50°C ~ 95°C , 根据溶解于所投入的 NMMO 中的纤维素的浓度和所使用的纤维素粉末的分子量以及最终的纤维素浓度的不同, 最佳温度会有变化。

用 50°C ~ 95°C 的捏炼机对溶解有少量纤维素的低温 NMMO 和纤维素粉末进行捏炼, 使 NMMO 均匀地浸透在纤维素的全面积中, 形成糊状物。随着糊状物的形成使纤维素溶胀, 并开始部分溶解。通过强制转送装置 12, 由双轴挤出机 26 来提供糊状物。将双轴挤出机的内部温度调整在 60°C ~ 105°C 范围内, 由于温度上升和剪切力, 糊状物内的纤维素被完

全溶解。溶解的纤维素溶液经过过滤器 27 后, 通过喷嘴 28 进行纺丝, 最后经过水洗和干燥, 从而制作出纤维素纤维。

图 3 中示出了 NMMO 固化温度根据纤维素浓度变化的变化图。参考图 3 可知, 即使仅溶解有少量(约 0.01%~6%)纤维素, 也能使 NMMO 的固化温度从 75℃急剧地下降到 30℃。

如图 1 中的说明, 根据本发明, 在液态浓缩 NMMO 中溶解少量的纤维素粉末, 使 NMMO 溶液的固化温度变低。然后, 由此可在较低的温度下, 将 NMMO 溶液以液态提供给捏炼机。由此, 不仅可以在宽的温度范围实施工序, 而且可以在低温下使纤维素粉末和 NMMO 溶液能顺利地混合及溶胀。从而防止纤维素粉末表面上生成外膜, 最终可以在低温下制造出均匀的纤维素溶液。

实施例

下面, 为了能更明确地理解本发明, 提供一些实施例, 但本发明的范围并不限于所提供的实施例。所提供的实施例中采用了如下的评价方法以及测定方法。

(a) 纤维素溶液的均匀性

对于本发明所制造的纤维素溶液的溶解性, 将通过捏炼机、由双轴挤出机刚刚排出后的溶液在转送带上进行取样, 利用偏光显微镜进行肉眼观察, 然后进行评价。将溶解程度划分为 5 个等级, 完全溶解的状态为“1”, 存在大量的未溶解部分而不能进行纺丝的状态为“5”。其中间区间根据未溶解的纤维素的残留程度划分为 2、3、4。

(b) 重均聚合度(DPw)

如下测定溶解的纤维素的固有粘度“IV”。采用乌氏(U berod)粘度计在 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 下测定根据 ASTM D539-51T 制作的 0.1g/dL~0.6g/dL 浓度的 0.5M 氢氧化铜乙二胺(cupriethylenediamine hydroxide)溶液。

(c) 如下测定本发明所制造的纤维素纤维的物理性质。

干燥强度: 107°C 、2 时间干燥之后的强度(g/d)

湿润强度: 以 25°C 、65RH%放置 24 时间后测定的强度(g/d)

实施例 1~12

使用干燥舱室,将重均聚合体为 1200 的纤维素片(Buckeye 公司 V-81)以 6.5%~10%的含水率进行调节。然后,利用安装有 500 μm 的筛轮的粉碎机制造直径小于等于 500 μm 、含水率为 3.5 重量%~7 重量%的纤维素粉末,接着,通过薄膜降下浓缩塔,制造浓缩成 87.5 重量%、90℃的液态 NMMO。在液态 NMMO 的浓缩过程中,添加相对浓缩液态 NMMO 为 0.001 重量%的抗氧化剂,并使其溶解。

将液态 NMMO 及纤维素粉末量取到安装有用于进行高粘度溶解的组合搅拌器的溶解槽,制作溶解有 0.01 重量%~2.5 重量%程度的少量纤维素的 NMMO 溶液。然后,通过齿轮泵将所制造的 NMMO 溶液定量注入捏炼机,该捏炼机内部温度保持在 50℃~95℃。利用精密重量式的计量装置来对纤维素粉末进行定量,然后将其注入捏炼机,以使相对全体溶液,纤维素糊状物的最终浓度为 11 重量%。所使用的捏炼机,其体积为约 30L、旋转片的速度为 20rpm~30rpm。所制造的糊状物被强制转送并被提供给同方向的双轴挤出机。所使用的双轴挤出机的直径为 47mm Φ ,第一个供给部的机筒温度保持在 60℃~70℃,最终排出部的机筒温度保持在 95℃~105℃。所制造的糊状物,在溶胀及溶解之后,通过过滤器,通过齿轮泵,被提供给喷嘴。为了对溶液的均匀性进行评价,在从双轴挤出机排出不久后的溶液转送带上进行取样。采用喷丝孔(orifice)直径为 150 μm ,孔间隔为 1.5mm,孔个数为 1000 个的喷嘴将纤维素溶液排出。将空气层的长度保持于 90mm,空气层中用于吹向长丝的冷空气的温度和相对湿度分别设为 25℃、45RH%。然后,将风速调节成 6.5m/sec。被空气层送流到凝固浴的长丝经过水洗、干燥、上油处理以及卷取,将最终获得的复丝的纤维度调节成 1500 旦尼尔。

将实施例 1~实施例 12 示于表 1。

表 1

区分	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
NMMO 溶液的溶解纤维素浓度 (%)	0.01	0.1	0.1	0.5	0.5	0.5	1.2	1.2	1.2	1.2	2.0	2.5
NMMO 溶液的捏炼机注入温度 (°C)	78	75	75	67	70	65	59	53	60	57	53	87
捏炼机的温度(°C)	75	70	85	70	75	68	67	51	66	66	55	91
捏炼机的旋转速度(rpm)	30	30	30	30	30	30	30	20	30	25	30	30
挤出机的旋转速度(rpm)	200	200	200	180	200	230	200	180	250	200	150	250
挤出机的最终机筒温度(°C)	105	100	100	95	100	95	105	95	100	95	95	105
溶液的制造量(kg/hr)	110	140	130	180	170	180	220	170	230	170	160	235
纤维素粉末的含水率(%)	4.3	3.9	4.1	3.9	4.0	4.0	4.2	4.8	4.4	4.9	4.0	7.5
溶液的均匀性(1~5)	2	2	2	1	1	2	1	1	1	3	2	2
长丝的聚合度	1010	1030	960	990	1000	970	1040	1020	930	1020	1020	980
长丝的强度(g/d)	7.0	7.3	6.7	7.1	7.0	6.5	7.0	7.5	6.9	6.9	7.3	7.2
长丝的伸长率(%)	5.9	6.1	5.4	6.2	6.7	6.4	5.7	5.9	5.4	5.0	5.5	6.5

实施例 13~22

使用干燥舱室,将重均聚合体为 850 的纤维素片(Buckeye 公司 V-81)以 6.5%~10%的含水率进行调节。然后,利用安装有 500 μm 的筛轮的粉碎机制造直径小于等于 500 μm 、含水率为 3.5 重量%~7 重量%的纤维素粉末,接着,通过薄膜降下浓缩塔,制造浓缩成 87.5 重量%、85℃的液态 NMMO。在液态 NMMO 的浓缩过程中,添加相对浓缩液态 NMMO 为 0.001 重量%的抗氧化剂,并使其溶解。

将液态 NMMO 及纤维素粉末量取到安装有用于高粘度溶解的组合搅拌器的溶解槽,制作溶解有 0.1 重量%~5 重量%程度的少量纤维素的 NMMO 溶液。然后,通过齿轮泵将所制造的 NMMO 溶液定量注入给捏炼机,该捏炼机内部保持在 50℃~95℃。利用精密重量式的计量装置来对纤维素粉末进行定量,然后将其注入捏炼机,以使相对全体溶液,纤维素糊状物的最终浓度为 13 重量%。所使用的捏炼机,其体积为约 30L、旋转片的速度为 20rpm~30rpm。所制造的糊状物被强制转送并被提供给同方向的双轴挤出机。所使用的双轴挤出机的直径为 47mm Φ ,第一个供给部的机筒温度保持在 50℃~70℃,最终排出部的机筒温度保持在 95℃~105℃。所制造的糊状物,在溶胀及溶解之后,通过过滤器,再通过齿轮泵,被提供给喷嘴。为了对溶液的均匀性进行评价,在从双轴挤出机排出不久后的溶液转送带上进行取样。

采用喷丝孔(orifice)直径为 150 μm 、孔间隔为 2.5mm、筛孔个数为 50 个的喷嘴将纤维素溶液排出。将空气层的长度保持于 60mm,空气层中用于吹向长丝的冷空气的温度和相对湿度分别设为 23℃、55RH%。然后,将风速调节成 7m/sec。被空气层送流到凝固浴的长丝经过水洗、干燥、上油处理以及卷取,将最终获得的复丝的纤维度调节成 50~100 旦尼尔。

在实施例 22 中,除了使用重均聚合体为 700 的纤维素片(Buckeye 公司)之外,采用与实施例 13~21 相同的方法实施。

将实施例 13~实施例 22 示于表 2。

表 2

区分	实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18	实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22
NMMO 溶液的溶解纤维素浓度(%)	0.1	0.1	0.5	0.5	1.2	1.2	1.2	2.0	3.0	5.0
NMMO 溶液的捏炼机注入温度(℃)	75	75	67	70	63	65	65	61	55	52
捏炼机的温度(℃)	70	80	75	75	67	70	75	65	57	54
捏炼机的旋转速度(rpm)	30	30	30	30	20	30	25	30	30	30
挤出机的旋转速度(rpm)	180	180	180	230	180	250	200	150	250	250
挤出机的最终机筒温度(℃)	100	95	95	100	95	100	105	95	105	100
溶液的制造量(kg/hr)	160	160	210	220	180	220	190	170	180	240
纤维素粉末的含水率(%)	4.9	4.3	3.7	4.5	4.9	4.2	5.3	4.9	4.5	4.7
溶液的均匀性(1~5)	1	2	1	1	1	1	2	2	2	1
长丝的聚合度	750	730	750	700	720	690	710	760	745	630
长丝的强度(g/d)	5.3	5.7	4.9	5.4	5.5	4.8	5.3	6.1	6.3	4.5
长丝的伸长率(%)	7.1	7.4	7.2	6.7	6.9	7.0	6.5	6.3	6.7	8.1

比较例 1~8

与实施例 1~22 不同，在比较例 1~5 中，没有将纤维素粉末溶解于 NMMO 中，将纯粹的高温 NMMO 注入到捏炼机，与纤维素粉末进行混合及溶胀，利用挤出机使其溶解，从而制作纤维素溶液。

然后，在比较例 6~8 中，与实施例不同地，没有使用捏炼机，仅使用双轴挤出机将保持于 95℃的 86.5 重量%的液态 NMMO 注入到第 1 机筒内，然后在第 3 机筒将纤维素粉末注入侧面双轴供给机进行混合、溶胀及溶解，同时调节双轴挤出机的温度，从而制造纤维素溶液。除此之外的其他条件，和实施例 1~22 进行对比，并示于表 3。

表 3

区分	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
DP	1200	1200	1200	1200	850	850	850	850
NMMO 溶液的溶解纤维素浓度(%)	0	0	0	0	0	0	0	0
NMMO 溶液的捏炼机注入温度(℃)	95	—	—	—	95	—	—	—
捏炼机的温度(℃)	90	—	—	—	90	—	—	—
捏炼机的旋转速度(rpm)	30	—	—	—	25	—	—	—
挤出机的旋转速度(rpm)	200	150	200	250	200	150	200	250
挤出机的最终机筒温度(℃)	105	95	95	95	105	100	95	105
溶液的制造量(kg/hr)	105	55	65	80	120	65	70	80
纤维素粉末的含水率(%)	5.1	4.1	4.1	3.9	5.1	4.3	4.5	3.9
溶液的均匀性(1~5)	3	3	2	4	3	4	2	2
长丝的聚合度	1020	1050	990	900	690	740	700	680
长丝的强度(g/d)	6.3	7.1	6.9	6.5	5.5	5.7	5.4	4.9
长丝的伸长率(%)	5.5	5.2	4.8	4.0	6.5	7.0	6.7	6.5

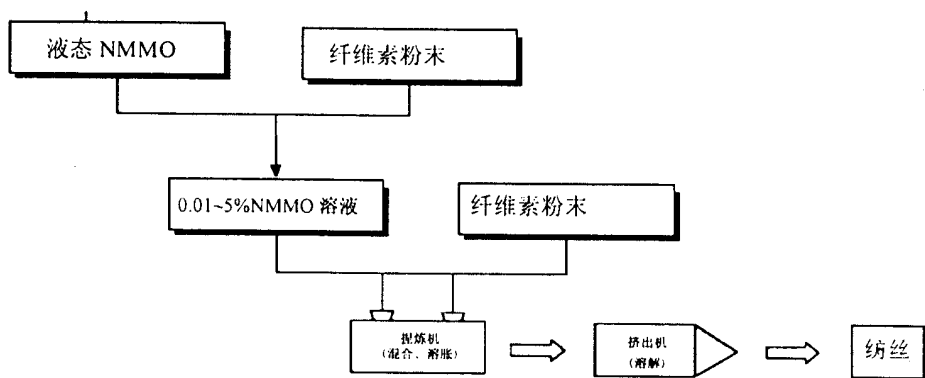


图 1

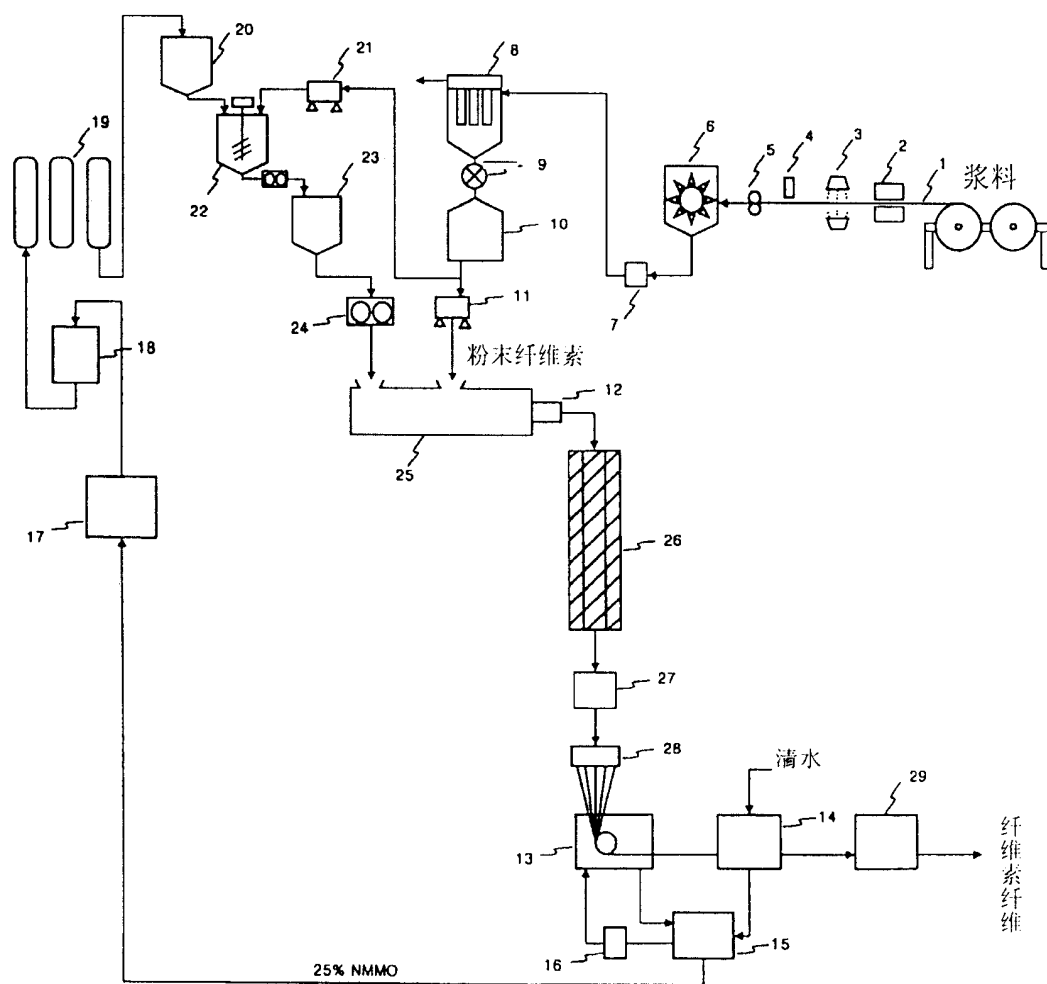


图 2

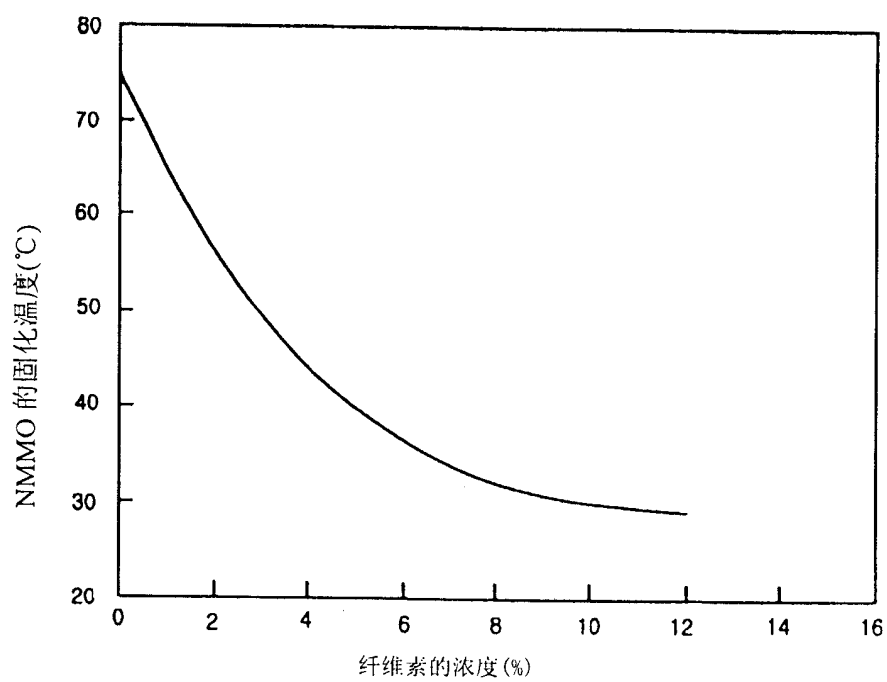


图 3