(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2007 年11 月1 日 (01.11.2007)

PCT

(10) 国际公布号
WO 2007/121609 A1

(51) 国际专利分类号:
C08J 3/03 (2006.01) *C08K 5/405* (2006.01)
D01F 2/02 (2006.01) *C08B 1/00* (2006.01)
C08L 1/02 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2006/000756

(22) 国际申请日: 2006 年4 月21 日 (21.04.2006)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人 (对除美国外的所有指定国): **武汉大学(WUHAN UNIVERSITY)** [CN/CN]; 中国湖北省武汉市武昌珞珈山, Hubei 430072 (CN)。 **江苏龙马绿色纤维有限公司(JIANGSU LONG-MA GREEN FIBERS CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国江苏省南通市海安县, Jiangsu 226600 (CN)。

(72) 发明人; 及

(75) 发明人/申请人 (仅对美国): **张俐娜(ZHANG, Lina)** [CN/CN]; 中国湖北省武汉市武昌武汉大学化学与分子科学学院, Hubei 430072 (CN)。 **阮东(RUAN, Dong)** [CN/CN]; 中国湖北省武汉市武昌武汉大学化学与分子科学学院, Hubei 430072 (CN)。 **周金平(ZHOU, Jinping)** [CN/CN]; 中国湖北省武汉市武昌武汉大学化学与分子科学学院, Hubei 430072 (CN)。 **吕昂(LV, Ang)** [CN/CN]; 中国湖北省武汉市武昌武汉大学化学与分子科学学院, Hubei 430072 (CN)。 **李春涛(LI, Chuntao)** [CN/CN]; 中国湖北省武汉市武昌武汉大学化学与分子科学学院, Hubei 430072 (CN)。

(74) 代理人: **北京集佳知识产权代理有限公司(UNITALEN ATTORNEYS AT LAW)**; 中国北京市朝阳区建国门外大街22号赛特广场7层, Beijing 100004 (CN)。

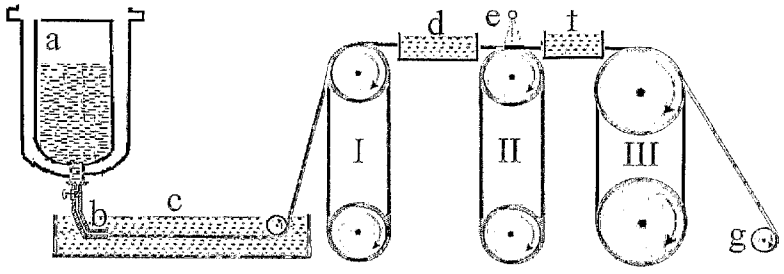
(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,

[见续页]

(54) Title: THE USE OF AQUEOUS SOLUTION OF SODIUM-HYDROXIDE AND SULFOUREA IN PRODUCING CELLULOSE PRODUCTS IN PILOT-SCALE

(54) 发明名称: NaOH/硫脲水溶液在以中试规模生产纤维素产品中的应用



(57) Abstract: The use of the aqueous solution of sodium-hydroxide and sulfourea, specifically the use of the aqueous solution of sodium-hydroxide and sulfourea in producing cellulose products in pilot-scale, wherein sodium-hydroxide amounts to 8.1-12. 0% of the total aqueous solution weight, and sulfourea amounts to 3.0-6.0% of the total aqueous solution weight. The cellulose products include regenerated cellulose filaments, films, non-woven fabrics and composite fibres like protein/cellulose, chitin/cellulose, konjak polyglucoside/cellulose, nano-crystal particles/cellulose and/or functional materials.

[见续页]

WO 2007/121609 A1

SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码及其它缩写符号，请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(57) 摘要：

氢氧化钠/硫脲水溶液的用途，具体而言是氢氧化钠/硫脲水溶液用于以中试规模生产纤维素产品的用途，其中氢氧化钠占水溶液总重量的 8.1%－12.0%，硫脲占水溶液总重量的 3.0%－6.0%。所述纤维素产品包括再生纤维素丝、膜、无纺布以及蛋白质/纤维素、甲壳素/纤维素、魔芋葡苷聚糖/纤维素、纳米晶粒/纤维素等复合纤维和/或功能材料。

NaOH/硫脲水溶液在以中试规模生产纤维素产品中的应用

技术领域

本发明涉及氢氧化钠（NaOH）/硫脲水溶液的用途，具体而言，涉及 NaOH/硫脲水溶液用于以中试规模生产纤维素产品的用途，其中所述纤维素产品包括蛋白质/纤维素、甲壳素/纤维素、魔芋葡苷聚糖/纤维素、纳米晶粒/纤维素等复合纤维和/或功能材料。本发明属于天然高分子领域，也属于材料、纺织、化学化工、农业、环境工程领域。

背景技术

纤维素是地球上最丰富的可再生资源，属环境友好材料，充分利用纤维素不仅可以保护环境，而且可以节省有限的不可再生石油资源。然而，目前化学工业中的纤维素远远没有被充分利用，主要是因为现有工艺中纤维素溶解过程繁杂、成本高且有污染。

一百多年以来，人们采用传统粘胶法生产人造丝和玻璃纸等再生纤维素产品。传统粘胶法的工艺包括使纤维素在强碱作用下（氢氧化钠浓度 18wt%）与 CS_2（33wt%）反应生成纤维素黄酸酯，它溶于碱溶液而变成粘胶液，然后，纤维素粘胶液经喷丝或流延后在稀酸溶液中再生，制得粘胶纤维（人造丝）或玻璃纸。该法在生产过程中释放出大量有毒气体 CS_2 和 H_2S，严重污染环境，损害人体健康（J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem., 1980, C18(1), 1）。

现有技术中用铜氨法生产铜氨人造丝也存在环境污染、价格昂贵和溶液回收困难的缺点。使用其他有机或无机溶剂例如二甲亚砜-氮

氧化物(美国专利 US3236669，1966 年)、$ZnCl_2$ 水溶液(美国专利 US5290349，1994 年)、LiCl/DMAc(美国专利 US4302252，1981 年)等的方法由于溶解过程繁杂和价格问题而难以产业化。

N-甲基氧化吗啉(NMMO) (美国专利 US2179181，1939 年；英国专利 GB1144048，1967 年；美国专利 US4246221，1981 年)被认为是迄今为止最有前途的纤维素溶剂。1989 年布鲁塞尔国际人造丝及合成纤维标准局（BISFA）把由这类 NMMO 方法制造的纤维素丝命名为“Lyocell”。用它制备的少量纤维素丝产品已进入市场，但由于价格昂贵、纺丝温度较高，因此工业化生产进展缓慢。

此外，还有人提出使纤维素和尿素在高温下反应生成纤维素氨基甲酸酯，然后直接溶解在稀碱液中得到纺丝液（芬兰专利 FI61003；芬兰专利 FI62318；美国专利 US4404369），但是在该方法中尿素用量高、有副产物，也难以产业化。

日本专利 JP1777283 中公开了纤维素在 2.5 mol/L NaOH 水溶液中的溶解，但只能是经蒸汽爆破处理过的聚合度低于 250 的木浆纤维素，它在 4°C 左右时可溶解于这种 NaOH 水溶液中。使用该方法制得的纤维素丝强度极低，不适合工业化纺丝或制膜。

本申请人在中国专利 CN00128162.3 中提出使用 4wt%-8wt%氢氧化钠和 2wt%-8wt%硫脲的混合水溶液，经冷却后在室温下直接溶解粘均分子量低于 10.1×10^4 的天然纤维素和粘均分子量低于 12×10^4 的再生纤维素，得到透明的纤维素溶液。但是实践表明，该溶剂体系必须在冷冻条件下（－20℃）保持 3～8 小时冷冻成冰状物，然后解冻才能溶解纤维素制备透明的纤维素浓溶液，因此目前只适用于实验室规模，不适合进行工业化。

此外，本申请人在中国专利 CN200310111447.8 中公开了用于直接快速溶解纤维素的 8.1wt% ~ 12.0wt%氢氧化钠和 4.0wt% ~ 6.0wt%的混合水溶液，以及以实验室规模利用该 NaOH/硫脲的混合水溶液制备再生纤维素膜或纤维的方法，但是该方法仅仅为探索性的，不适于工业化生产。

发明内容

因此，本发明的目的是提供氢氧化钠/硫脲水溶液的用途，其中氢氧化钠占水溶液总重量的 8.1wt% ~ 12.0wt%，硫脲占水溶液总重量的 3.0wt% ~ 6.0wt%，所述水溶液用于以中试规模生产纤维素产品，所述纤维素产品包括蛋白质/纤维素、甲壳素/纤维素、魔芋葡苷聚糖/纤维素、纳米晶粒/纤维素复合纤维和/或功能材料。

根据本发明的用途，其中所述氢氧化钠/硫脲水溶液用于以中试规模生产纤维素产品时，包括以下步骤:

(a) 将氢氧化钠和硫脲的混合水溶液预冷至第一温度;

(b) 将预冷后的混合水溶液取出置于第二温度下，然后立即加入纤维素原料，并充分搅拌溶解，制得纤维素溶液;

(c) 将所述纤维素溶液过滤、脱泡;

(d) 采用中试规模的成型装置使经过过滤、脱泡的纤维素溶液形成为纤维素产品。

根据本发明的用途，在上述步骤(b)和(c)之间还包括使纤维素溶液与其他物质混合的步骤，所述其他物质包括蛋白质、甲壳素、魔芋葡苷聚糖、纳米晶粒等。

根据本发明的用途，其中所述氢氧化钠/硫脲水溶液中，氢氧化

钠的浓度优选为 9.0wt%～10.0wt%，最优选为 9.5wt%；硫脲的浓度优选为 4.0wt%～6.0wt%，最优选为 4.3wt%。

根据本发明的用途，其中所述第一温度为－10℃～5℃，优选为－8℃～0℃，最优选为－6℃～－3℃。

根据本发明的用途，其中所述第二温度是环境温度，具体而言是0℃～25℃，优选为 5℃～20℃，最优选为 10℃。

根据本发明的用途，其中所述纤维素原料可以是包括棉短绒浆、甘蔗渣浆、木浆等在内的各种纤维素浆料，尤其是聚合度低于 700、分子量分布较窄的各种纤维素浆料，优选聚合度为 250～650 的纤维素浆料，最优选聚合度为 300～450 的纤维素浆料。

根据本发明的用途，其中在第二温度下加入纤维素原料后充分搅拌 5 分钟或更长时间，优选为 10 分钟或更长时间，最优选为 15 分钟或更长时间。

根据本发明的用途，其中步骤(b)中所得纤维素溶液的浓度为 4.0wt%～10.0wt%，优选为 4.5 wt%～8.0wt%，更优选为 5.0 wt%～6.5wt%。优选的是，随着纤维素浆料的聚合度从 250 增加到 650，纤维素溶液浓度则从 10wt%变为 4wt%，而且在该范围内适当降低分子量、保持较窄的分子量分布而提高浓度有利于提高纤维素丝强度。

根据本发明的用途，其中所述成型装置选自纺丝装置、制膜装置、造粒装置等各种成型装置。

在一个实施方案中，NaOH/硫脲水溶液用于通过湿法纺丝装置进行纺丝，在一个优选实施方案中，NaOH/硫脲水溶液用于通过二步凝固浴法纺丝装置进行纺丝。

所述二步凝固浴法纺丝装置包括第一凝固浴和第二凝固浴。所述

第一凝固浴是 H_2SO_4 和 Na_2SO_4 的混合水溶液，其中 H_2SO_4 的浓度为 5wt%～20wt%，优选为 8wt%～16wt%，最优选为 9wt%～13wt%；Na_2SO_4 的浓度为 5wt%～25wt%，优选为 8wt%～20wt%，最优选为 10wt%～15wt%；浴温为 0～40℃，优选为 5～30℃，最优选为 10～15℃。所述第二凝固浴是 3wt%～20wt%、优选为 5wt%～10wt%、最优选为 5wt%的 H_2SO_4 水溶液，浴温为 0～50℃，优选为 10～30℃，最优选为 10～20℃。

所述纤维素溶液通过喷丝头进入第一凝固浴中进行固化和部分拉伸取向、牵伸，再进入第二凝固浴中进一步再生和拉伸取向，并依次经水洗、增塑、烘干、卷绕得到再生纤维素丝，并可以继而生产长丝、短纤、无纺布等，其中所述喷丝头可以是垂直喷丝头，也可以是水平喷丝头。

在另一实施方案中，NaOH/硫脲水溶液用于通过制膜设备生产再生纤维素膜。

在又一实施方案中，NaOH/硫脲水溶液用于通过造粒设备造粒，并用作色谱填料等。

根据本发明的用途，其中所述纤维素产品可以是长丝、短纤、膜、色谱填料和/或无纺布等的形式。

本发明人已经通过实验证明，NaOH/硫脲水溶液可以溶解难溶的甲壳素、蛋白质和魔芋葡苷聚糖等物质，并利于均匀分散纳米粒子，因此可以有利地制备蛋白质/纤维素、甲壳素/纤维素、魔芋葡苷聚糖/纤维素、纳米晶粒/纤维素等复合纤维和/或功能材料。

因此，在进一步的实施方案中，NaOH/硫脲水溶液用于制备甲壳素/纤维素、蛋白质/纤维素、纳米晶粒/纤维素功能纤维，并任选地改

用拉丝造粒设备造粒后用作色谱填料等。

与相关现有技术相比，本发明的优点在于：第一，使用的化学原料比较普通、成本低，通过低温冷却使它成为纤维素的新溶剂；第二，根据本发明的用途，可以制备各种高附加值的纤维素产品；第三，由于生产过程未使用 CS_2，经测定这种再生纤维素制品含硫量为零（粘胶丝含硫量 8～10g/kg），是安全性很高的新型再生纤维素材料；第四，根据本发明的用途进行生产时，生产周期短（30～40 小时），只相当于粘胶法的 1/3；第五，尤其适合于工业化生产及实际应用。

附图说明

图 1 示出根据本发明一个优选实施方案的二步凝固浴法纺丝装置示意图。

图 2 示出根据本发明用途得到的纤维素丝的截面。

图 3 示出根据本发明用途得到的纤维素丝的表面。

图 4 示出根据本发明用途得到的纤维素丝丝卷。

具体实施方式

下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步详细说明，但本发明不限于此。

在本发明的优选实施方案中，采用根据本发明的小型中试设备（图 1）进行湿法纺丝，其中，纤维素溶液首先经脱泡罐 a 脱泡，然后通过喷丝头 b 喷丝，进入第一凝固浴槽 c，经牵引进入第二凝固浴槽 d，之后经过水洗装置 e，根据需要在增塑剂槽 f 中进行增塑处理，最后牵引至卷绕装置 g 成卷。优选的是，改成喷丝口朝下（或延长喷

丝口长径比），使纤维素分子在重力作用下处于溶液时就拉伸取向，同时在设备上和工艺上进一步延长纤维固化时间和增加拉伸比、优选采用多级拉伸来进一步提高新型纤维素丝的强度，由此制备出力学性能更加优良的再生纤维素丝。

实施例 1

将 3kg 9.5wt%NaOH/4.3wt%硫脲（分析纯）混合水溶液预冷至 –4.8℃，立即加入 152g 干燥的棉短绒纤维素浆（聚合度 620），在室温下以 720 rpm 的转速搅拌 15 分钟，纤维素完全溶解。在 5℃下真空静置脱泡 12 小时使之脱气泡，得到透明的纤维素溶液。所得纤维素溶液经加压通过喷丝头进入第一凝固浴中固化，浴液组成为 15wt%H_2SO_4/10wt%Na_2SO_4 混合水溶液，浴温为 10℃。紧接着纤维素丝进入第二凝固浴进行再生，浴液组成为 5wt%H_2SO_4 水溶液，浴温为 10℃。经拉伸和再生后的纤维素丝通过水洗，进入增塑剂槽上油、烘干辊烘干，然后上卷丝筒卷绕成丝锭，编号为 1。该丝截面为圆形（图 2），类似于天丝（Lyocell），而且表面平滑（图 3），外观柔软有光泽（图 4），它不含硫，还具有优良的力学性能（表 1）。

实施例 2

将 3kg 9.5wt%NaOH/4.3wt%硫脲（分析纯）混合水溶液预冷至 –4.8℃，立即加入 178g 干燥的棉短绒纤维素浆（聚合度 440），在室温下以 720 rpm 的转速搅拌 15 分钟，纤维素完全溶解。在 5℃下真空静置脱泡 5 小时使之脱气泡，得到透明的纤维素溶液。所得纤维素溶液经加压通过喷丝头进入第一凝固浴中固化，浴液组成为

9.0wt%H_2SO_4/11.2wt%Na_2SO_4混合水溶液，浴温为15℃。紧接着纤维素丝进入第二凝固浴进行再生，浴液组成为5wt%H_2SO_4水溶液，浴温为15℃。经拉伸和再生后的纤维素丝通过水洗，进入增塑剂槽上油、烘干辊烘干，然后上卷丝筒卷绕成丝锭，编号为2。该丝截面为圆形，外观柔软有光泽，它不含硫，还具有优良的力学性能（表1）。

实施例3

将3kg 9.5wt%NaOH/4.3wt%硫脲（工业纯）混合水溶液预冷至-4.6℃，立即加入178g干燥的棉短绒纤维素浆（聚合度440），在室温下以720 rpm的转速搅拌15分钟，纤维素完全溶解。在5℃下真空静置脱泡5小时使之脱气泡，得到透明的纤维素溶液。所得纤维素溶液经加压通过喷丝头进入第一凝固浴中固化，浴液组成为12.2wt%H_2SO_4/13.6wt%Na_2SO_4混合水溶液，浴温为12.2℃。紧接着纤维素丝进入第二凝固浴进行再生，浴液组成为5wt%H_2SO_4水溶液，浴温为13.6℃。经拉伸和再生后的纤维素丝通过水洗，进入增塑剂槽上油、烘干辊烘干，然后上卷丝筒卷绕成丝锭，编号为3。该丝截面为圆形，外观柔软有光泽，它不含硫，还具有优良的力学性能（表1）。

以上实施例得到的纤维素丝的力学性能由XQ-1等速伸长型纤维强度仪测定。它们在干态下的断裂强度和断裂伸长率总结于表1中。

表 1. 纤维素丝的断裂强度和断裂伸长率的力学性能实验结果

编号	纤维素浓度（wt%）	纤维素聚合度	化学试剂级别	拉伸强度 (cN/dtex)	断裂伸长率 (%)
1	4.8	620	分析级	1.4	5
2	5.6	440	分析级	2.2	2
3	5.6	440	工业级	2.0	2

实施例 4

将 126g 干燥的棉短绒纤维素浆（聚合度 620）加入到 3kg 6wt% NaOH/5wt%硫脲（化学纯）混合水溶液中，混合均匀后冷冻（-6～-10℃）成固体，然后在室温下解冻并搅拌，纤维素完全溶解，得到溶液 I（纤维素重量浓度为 4%）。在冰浴中将 25g 甲壳素（粘均分子量为 1.4×10^6，乙酰度为 73%）浸入 0.4L 46 wt% NaOH 溶液中 6 小时，逐步加入冰块，得到重量浓度为 2%的甲壳素溶液 II。将溶液 I 和 II 按照 2: 1 的比例（重量比）混和搅拌，得到纺丝液，在 5℃下真空静置脱泡 12 小时使之脱气泡，得到透明的溶液。该纤维素-甲壳素浓溶液经加压通过喷丝头进入第一凝固浴中固化，浴液组成为 15wt%H_2SO_4/10wt%Na_2SO_4 混合水溶液，浴温为 10℃。紧接着纤维素丝进入第二凝固浴进行再生，浴液组成为 5wt%H_2SO_4 水溶液，浴温为 10℃。经拉伸和再生后的纤维素丝通过水洗，进入增塑剂槽上油、烘干辊烘干，然后上卷丝筒卷绕成丝锭，编号为 4。该甲壳素/纤维素丝不含硫，截面为圆形，外观柔软有光泽，具有较高的对金属离子的吸附能力。

实施例 5

将 126g 干燥的棉短绒纤维素浆（聚合度 620）加入到 3kg 6wt%NaOH/5wt%硫脲（化学纯）混合水溶液中，混合均匀后冷冻（-6℃）成固体，然后在室温解冻并搅拌，纤维素完全溶解，得到溶液 I（纤维素重量浓度为 4%）。将 100g 大豆蛋白分离物（SPI）于室温下溶解在 900g 6wt%NaOH/5wt%硫脲（化学纯）混合水溶液中，得到溶液 II(SPI 重量浓度为 10%)。按纤维素和 SPI 重量比为 9: 1 将溶液 I 和 II 在室温下混和并搅拌 0.5 小时，然后在 5℃下真空静置脱泡 5 小时使之脱气泡，得到纺丝溶液。该纤维素-大豆蛋白质混合溶液经加压通过喷丝头进入第一凝固浴中固化，浴液组成为 9.0wt%H_2SO_4/11.2wt%Na_2SO_4 混合水溶液，浴温为 15 ℃。紧接着纤维素丝进入第二凝固浴进行再生，浴液组成为 5wt%H_2SO_4 水溶液，浴温为 15℃。经拉伸和再生后的纤维素丝通过水洗，进入增塑剂槽上油、烘干辊烘干，然后上卷丝筒卷绕成丝锭，编号为 5。该大豆蛋白/纤维素丝不含硫，具有生物相容性和促进细胞生长的功能。

实施例 6

将 3kg 9.5wt%NaOH/4.3wt%硫脲（工业纯）混合水溶液预冷至 –6℃，立即加入 178g 干燥的棉短绒纤维素浆（聚合度 440），在室温下以 720 rpm 的转速搅拌 15 分钟，纤维素完全溶解。将 18g 电气石纳米晶体分散于 120g 9.5wt%NaOH/4.3wt%硫脲（工业纯）混合水溶液中，并且搅拌 8 小时形成电气石的悬浮液。将预分散的电气石悬浮液逐滴加入到装有纤维素溶液的圆底烧瓶中，封闭体系并在 0℃冰水浴的超声波环境中剧烈搅拌，制得均匀混合液。在 5℃下真空静置

脱泡 5 小时使之脱气泡，得到透明的纤维素溶液。所得纤维素溶液经加压通过喷丝头进入第一凝固浴中固化，浴液为 5 wt%的 $CaCl_2$ 水溶液，浴温为 20 ℃。紧接着纤维素丝进入第二凝固浴进行再生，浴液组成为 3wt%盐酸水溶液，浴温为 20℃。经拉伸和再生后的纤维素丝通过水洗，进入增塑剂槽上油、烘干辊烘干，然后上卷丝筒卷绕成丝锭，编号为 6。该纳米晶/纤维素丝不含硫，具有明显抗金黄色葡萄球菌的功能。

需要说明的是，在本申请的说明书和权利要求中所出现的所有数值范围均包括端值以及该范围内的所有子范围。

虽然已经参照本发明的示例性实施例具体示出并描述了本发明，但是本领域技术人员应该理解，可以对本发明进行形式和细节上的各种变化而不会背离本发明的精神和范围。本发明的保护范围如所附权利要求书所限定。

权 利 要 求

1. 氢氧化钠/硫脲水溶液的用途，其中氢氧化钠占水溶液总重量的 8.1wt%～12.0wt%，硫脲占水溶液总重量的 3.0wt%～6.0wt%，所述水溶液用于以中试规模生产纤维素产品，所述纤维素产品包括蛋白质/纤维素、甲壳素/纤维素、魔芋葡苷聚糖/纤维素、纳米晶粒/纤维素复合纤维和/或功能材料。

2. 根据权利要求 1 的用途，其特征在于所述氢氧化钠/硫脲水溶液用于以中试规模生产纤维素产品时，包括以下步骤:

(a) 将氢氧化钠和硫脲的混合水溶液预冷至第一温度;

(b) 将预冷后的混合水溶液取出置于第二温度下，然后立即加入纤维素原料，并充分搅拌溶解，制得纤维素溶液;

(c) 将所述纤维素溶液过滤、脱泡;

(d) 采用中试规模的成型装置使经过过滤、脱泡的纤维素溶液形成为纤维素产品。

3. 根据权利要求 2 的用途，其特征在于在步骤(b)和(c)之间还包括使纤维素溶液与其他物质混合的步骤，所述其他物质选自包括蛋白质、甲壳素、魔芋葡苷聚糖、纳米晶粒的集合。

4. 根据权利要求 1 或 2 的用途，其特征在于所述氢氧化钠/硫脲水溶液中，氢氧化钠的浓度优选为 9.0wt%～10.0wt%，最优选为 9.5wt%；硫脲的浓度优选为 4.0wt%～6.0wt%，最优选为 4.3wt%。

5. 根据权利要求 2 的用途，其特征在于所述第一温度为－10℃～5℃，优选为－8℃～0℃，最优选为－6℃～－3℃；所述第二温度为 0℃～25℃，优选为 5℃～20℃，最优选为 10℃。

6. 根据权利要求 2 的用途，其特征在于在第二温度下加入纤维素原料后充分搅拌 5 分钟或更长时间，优选为 10 分钟或更长时间，最优选为 15 分钟或更长时间。

7. 根据权利要求 2 的用途，其特征在于所述成型装置选自纺丝装置、制膜装置和造粒装置，优选湿法纺丝装置，更优选二步凝固浴法纺丝装置。

8. 根据权利要求 7 的用途，其特征在于所述二步凝固浴法纺丝装置包括第一凝固浴和第二凝固浴；其中所述第一凝固浴是 H_2SO_4 和 Na_2SO_4 的混合水溶液，其中 H_2SO_4 的浓度为 5wt%～20wt%，优选为 8wt%～16wt%，最优选为 9wt%～13wt%，Na_2SO_4 的浓度为 5wt%～25wt%，优选为 8wt%～20wt%，最优选为 10wt%～15wt%，浴温为 0～40℃，优选为 5～30℃，最优选为 10～15℃；所述第二凝固浴是 3wt%～20wt%、优选为 5wt%～10wt%、最优选为 5wt%的 H_2SO_4 水溶液，浴温为 0～50℃，优选为 10～30℃，最优选为 10～20℃。

9. 根据权利要求 8 的用途，其特征在于所述纤维素溶液通过喷丝头进入第一凝固浴中进行固化和部分拉伸取向、牵伸，再进入第二凝固浴中进一步再生和拉伸取向，并依次经水洗、增塑、烘干、卷绕得到再生纤维素丝，其中所述喷丝头是垂直喷丝头或水平喷丝头。

10. 根据权利要求 1 或 2 的用途，其特征在于所述纤维素产品为长丝、短纤、膜、色谱填料和/或无纺布的形式。

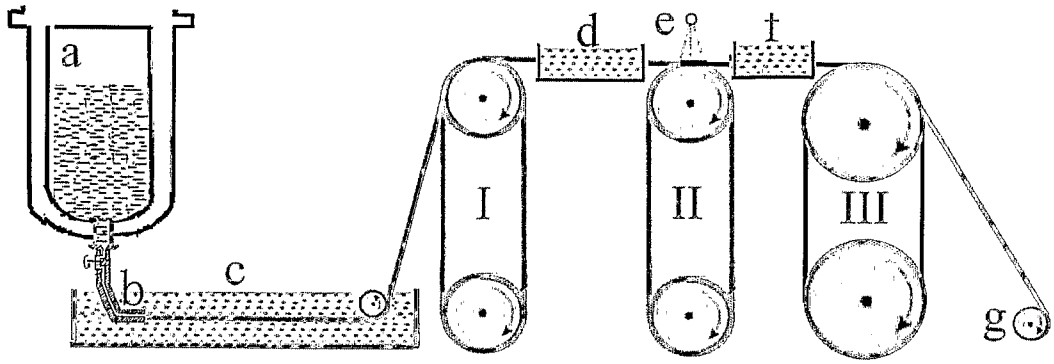


图 1

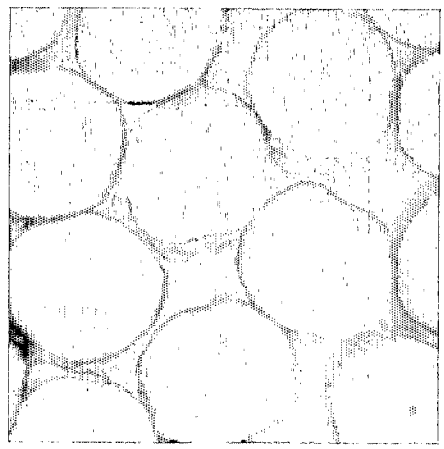


图 2

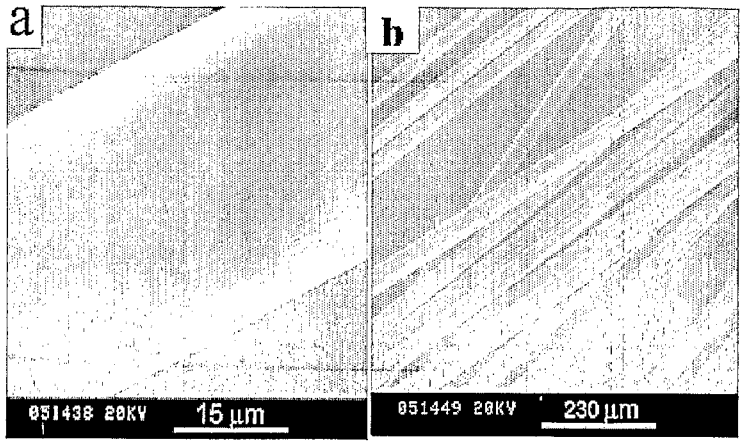

a
b
051438 20KV 15 µm
051449 20KV 230 µm

图 3

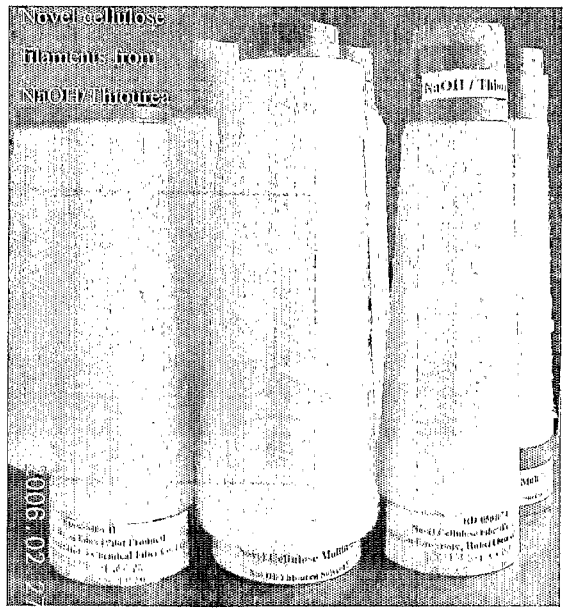

Novel cellulose
Filaments from
NaOH / Thiourea
NaOH / Thio
Mich

图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2006/000756

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J D01F C08L C08K C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI TXTEP1

cellulose,polysaccharide,polyose,amylose,sulfourea,thiourea,hydroxide,alkali

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN1544515A (UYWU-N) 10.Nov 2004 (10.11.2004) See claims 1-5 and the description	1-10
Y	CN1318583A (UYWU-N) 24.Oct 2001 (24.10.2001) See abstract and page 2 of the description	1-10
A	CN1557864A (UYWU-N) 29.Dec 2004 (29.12.2004) See the whole documents	1-10
A	CN1699442A (UYDO-N) 23.Nov 2005 (23.11.2005) See the whole documents	1-10
A	CN1126760C (UYWU-N) 05.Nov 2003 (05.11.2003) See the whole documents	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
8 Jan 2007 (8.01.2007)	01 · FEB 2007 (01 · 02 · 2007)
Name and mailing address of the ISA/CN The state Intellectual Property Office, the P.R.China 6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District, Beijing, China 100088 86-10-62019451	Authorized officer 杨鹏 Telephone No. (86-10)62085583

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2006/000756

Patent docuument cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
CN1544515A	10-11-2004	None	
CN1318583A	24-10-2001	None	
CN1557864 A	29-12-2004	None	
CN1699442A	23-11-2005	None	
CN1126760C	05-11-2003	None	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2006/000756

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/03 (2006.01) i
D01F 2/02 (2006.01) i
C08L 1/02 (2006.01) i
C08K 5/405 (2006.01) i
C08B 1/00 (2006.01) i

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2006/000756

A. 主题的分类

参见附加页

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C08J D01F C08L C08K C08B

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

WPI EPODOC PAJ CNPAT CNKI TXTEP1 纤维素，多糖，硫脲，氢氧化钠，碱，苛性钠，cellulose,polysaccharide,polyose,amylose,sulfourea,thiourea,hydroxide，alkali

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN1544515A（武汉大学） 10.11 月 2004（10.11.2004）见权利要求 1-5 及说明书	1-10
Y	CN1318583A（武汉大学） 24.10 月 2001（24.10.2001）见摘要和说明书第 2 页	1-10
A	CN1557864A（武汉大学） 29.12 月 2004（29.12.2004）全文	1-10
A	CN1699442A（东华大学） 23.11 月 2005（23.11.2005）全文	1-10
A	CN1126760C（武汉大学） 05.11 月 2003（05.11.2003）全文	1-10

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。　　☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
8.1 月 2007（8.01.2007）	01 · 2月 2007 (01 · 02 · 2007)
中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 100088 传真号： (86-10)62019451	授权官员 艳慕印来 电话号码：(86-10)62085583

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2006/000756

检索报告中引用的专利文件	公布日期	同族专利	公布日期
CN1544515A	10-11-2004	无	
CN1318583A	24-10-2001	无	
CN1557864 A	29-12-2004	无	
CN1699442A	23-11-2005	无	
CN1126760C	05-11-2003	无	

主题的分类

C08J 3/03 (2006.01) i
D01F 2/02 (2006.01) i
C08L 1/02 (2006.01) i
C08K 5/405 (2006.01) i
C08B 1/00 (2006.01) i