



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 202244064 A

(43)公開日：中華民國 111 (2022) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：111106808

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 02 月 24 日

(51)Int. Cl. : C08B15/06 (2006.01)

D01F2/24 (2006.01)

(30)優先權：2021/02/26 芬蘭

20215213

(71)申請人：芬蘭商無限纖維公司 (芬蘭) INFINITED FIBER COMPANY OY (FI)
芬蘭(72)發明人：美樂尼 厄奇 MALANIN, ERKKI (FI)；馬可拉 珍妮 MAKELA, JANI (FI)；賽蓮
薩卡里 SIREN, SAKARI (FI)；史俊伯格 馬丁 STJERNBERG, MARTIN (FI)；
哈林 阿里 HARLIN, ALI (FI)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：20 項 圖式數：7 共 39 頁

(54)名稱

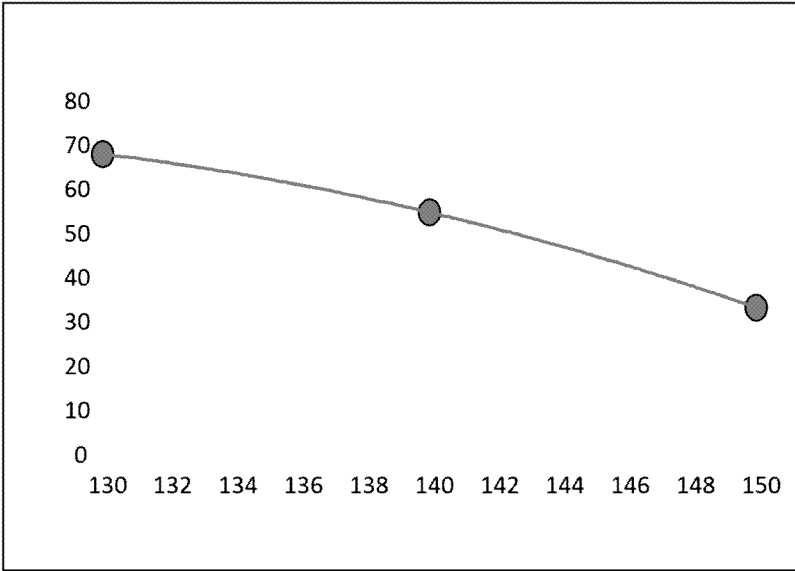
製造纖維素胺甲酸酯的方法

(57)摘要

根據本發明之一實例態樣，提供一種在水相中製造纖維素胺甲酸酯的方法。該方法包含以下步驟：a)提供纖維素原料；b)提供脲；c)將纖維素和脲混合以提供混合物；d)使該混合物經受不多於350mbar(a)之減壓；e)將該混合物加熱至130至150°C之溫度，以使纖維素與脲進行反應而形成纖維素胺甲酸酯；f)釋放壓力；g)回收該纖維素胺甲酸酯；g)回收該纖維素胺甲酸酯，及h)以水清洗該纖維素胺甲酸酯以移除水溶性氮化合物，其中該水溶性氮化合物佔纖維素胺甲酸酯和水溶性氮化合物的總重量至多12%，較佳6%或更低。

According to an example aspect of the present invention, there is provided a method of producing cellulose carbamate in an aqueous phase. The method comprises the steps of a) providing a cellulose raw-material; b) providing urea; c) mixing cellulose and urea to provide a mixture; d) subjecting the mixture to a reduced pressure of no more than 350 mbar(a); e) heating the mixture to a temperature of 130 to 150 °C to subject cellulose to reaction with urea to form cellulose carbamate; f) releasing the pressure; and g) recovering the cellulose carbamate g) recovering the cellulose carbamate, and h) washing the cellulose carbamate with water to remove water soluble nitrogenous compounds wherein the water-soluble nitrogenous compounds make up at the most 12 %, preferably 6 % or less, of the total weight of cellulose carbamate and water-soluble nitrogenous compounds.

指定代表圖：



【圖 1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

製造纖維素胺甲酸酯的方法

【英文發明名稱】

METHOD OF PRODUCING CELLULOSE CARBAMATE

【中文】

根據本發明之一實例態樣，提供一種在水相中製造纖維素胺甲酸酯的方法。該方法包含以下步驟：a)提供纖維素原料；b)提供脲；c)將纖維素和脲混合以提供混合物；d)使該混合物經受不多於350mbar(a)之減壓；e)將該混合物加熱至130至150℃之溫度，以使纖維素與脲進行反應而形成纖維素胺甲酸酯；f)釋放壓力；g)回收該纖維素胺甲酸酯；g)回收該纖維素胺甲酸酯，及h)以水清洗該纖維素胺甲酸酯以移除水溶性氮化合物，其中該水溶性氮化合物佔纖維素胺甲酸酯和水溶性氮化合物的總重量至多12%，較佳6%或更低。

【 英文 】

According to an example aspect of the present invention, there is provided a method of producing cellulose carbamate in an aqueous phase. The method comprises the steps of a) providing a cellulose raw-material; b) providing urea; c) mixing cellulose and urea to provide a mixture; d) subjecting the mixture to a reduced pressure of no more than 350 mbar(a); e) heating the mixture to a temperature of 130 to 150 °C to subject cellulose to reaction with urea to form cellulose carbamate; f) releasing the pressure; and g) recovering the cellulose carbamate g) recovering the cellulose carbamate, and h) washing the cellulose carbamate with water to remove water soluble nitrogenous compounds wherein the water-soluble nitrogeneous compounds make up at the most 12 %, preferably 6 % or less, of the total weight of cellulose carbamate and water-soluble nitrogenous compounds.

【指定代表圖】圖 1

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

製造纖維素胺甲酸酯的方法

【英文發明名稱】

METHOD OF PRODUCING CELLULOSE CARBAMATE

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種製造纖維素胺甲酸酯的方法。

【先前技術】

【0002】纖維素是世界上最廣泛被使用的生物聚合物且其以纖維素和纖維素衍生物(諸如纖維素胺甲酸酯、纖維素乙酸酯、纖維素醚及纖維素酯)二形式應用於多種工業諸如紙和硬紙板工業以及紡織工業中。由於纖維素之半結晶結構、在聚合物片中之強的氫鍵以及在該聚合物中親水性和疏水性端基二者的存在，纖維素難以解離。因這理由，纖維素需要藉由衍生化以修飾結構或打開該等纖維以及增加反應性。

【0003】在此技術中已知數種衍生化方法，最為習知者可能為黏液方法，其中纖維素首先以鹼且然後以二硫化碳處理以製造纖維素黃原酸鹽。由於二硫化碳之毒本質及該黏液方法非所欲地影響環境，愈來愈要避免該黏液方

法。愈來愈致力於其他衍生化方法，特別是那些不昂貴的，不具有該黏液方法之毒性問題和環境問題且仍可使用可得到的基礎結構來進行者，例如可在黏液濕式紡絲磨機中進行者。

【0004】製造纖維素胺甲酸酯之胺甲酸酯化方法是該種衍生化方法。纖維素胺甲酸酯是藉由纖維素與脲反應所形成的。製造纖維素胺甲酸酯之方法係例如在芬蘭專利編號112869和112795以及國際專利申請案中被描述。在該一實例中，將脲浸漬到纖維素中且在纖維素、液體、脲及任意之過氧化氫的混合物中使纖維素與脲進行反應。

【0005】在胺甲酸酯化方法中，製造有害的副產物諸如縮二脲和胺甲酸銨，其對纖維素胺甲酸酯及其純度有負面影響。該副產物在該胺甲酸酯化方法期間助長纖維素胺甲酸酯之聚合度(degree of polymerization, DP)之不受控降低，在製備纖維素胺甲酸酯紡絲原液時在鹼性水溶液中使所需之溶解度更加缺乏，且從而對所製造之纖維素胺甲酸酯的可用性有負面影響。

【0006】氮副產物和未反應之脲的移除係在芬蘭專利編號128164中被描述。可將包含氮副產物及未反應之脲的廢棄物流導至蒸發設備以製造乾肥料。然而，蒸發是能量密集的方法，且除了從該胺甲酸酯化反應損失脲之外，還增加待解決之進一步的經濟問題。製造乾肥料並未解決依據例如土壤狀況對設備可為有毒之此一含氮副產物(亦即縮二脲)的問題。

【發明內容】

【0007】 本發明之目的是要克服上述問題中至少一些問題且提供一種製造纖維素胺甲酸酯的方法。該方法包含混合纖維素和脲以及使所形成之混合物反應以形成纖維素胺甲酸酯。

【0008】 本發明係藉由申請專利範圍之獨立項的特徵所定義。一些特定具體例係在申請專利範圍的附屬項中所定義。

【0009】 依據本發明之第一態樣，提供一種在水相中製造纖維素胺甲酸酯的方法，其包含以下步驟：提供纖維素原料，提供脲，將纖維素和脲混合以提供混合物，使該混合物經受不多於350mbar(a)之減壓，將該混合物加熱至130至150℃之溫度，以使纖維素與脲進行反應而形成纖維素胺甲酸酯，釋放壓力，回收該纖維素胺甲酸酯，及以水清洗該纖維素胺甲酸酯以移除水溶性氮化合物，其中該水溶性氮化合物佔纖維素胺甲酸酯和水溶性氮化合物的總重量至多12%，較佳6%或更低。

【0010】 利用本發明獲得很多優點。本發明提供一種製造纖維素胺甲酸酯之方法。利用本發明，令人訝異地發現：適合用於紡絲原液中的高品質纖維素胺甲酸酯可在經濟可靠的方法中在減壓下高產率地被製造。也令人訝異地發現：利用本發明使非所欲之氮副產物(諸如縮二脲和胺甲酸銨)的形成最小化。因為非所欲之副產物的形成被最

小化，可將更多的脛再循環回到該方法。

【圖式簡單說明】

【0011】 [圖1]是繪製脛的量(百分率)與溫度相對的作圖且顯示依據本發明之至少一些具體例，在250mbar(a)之減壓及130至150℃之範圍中的溫度下的胺甲酸酯化方法中的未反應洗液部分中所存在之脛的量。

【0012】 [圖2]是繪製縮二脛的量(百分率)與溫度相對的作圖且顯示依據本發明之至少一些具體例，在250mbar(a)之減壓及130至150℃之範圍中的溫度下的胺甲酸酯化方法中的未反應洗液部分中所存在之縮二脛的量。

【0013】 [圖3]是繪製在脛和縮二脛以外之氮化合物(諸如胺甲酸銨)的量(百分率)與溫度相對的作圖且顯示依據本發明之至少一些具體例，在250mbar(a)之減壓及130至150℃之範圍中的溫度下的胺甲酸酯化方法中的未反應洗液部分中所存在之在脛和縮二脛以外之氮化合物(諸如胺甲酸銨)的總量。

【0014】 [圖4]是繪製脛的量(百分率)與壓力相對的作圖且顯示依據本發明之至少一些具體例，在500至50mbar(a)之間的減壓下的胺甲酸酯化方法中的未反應洗液部分中所存在之脛的量。

【0015】 [圖5]是繪製縮二脛的量(百分率)與壓力相對的作圖且顯示依據本發明之至少一些具體例，在500至50mbar(a)之間的減壓下的胺甲酸酯化方法中的未反應洗

液部分中所存在之縮二脲的量。

【0016】[圖6]是繪製在脲和縮二脲以外之氮化合物(諸如胺甲酸銨)的量(百分率)與壓力相對的作圖且顯示依據本發明之至少一些具體例，在500至50mbar(a)之間的減壓下的胺甲酸酯化方法中的未反應洗液部分中所存在之在脲和縮二脲以外之氮化合物(諸如胺甲酸銨)的總量。

【0017】[圖7]是繪製過濾指數(K_R)與胺甲酸酯化溫度相對的作圖且說明藉由在1013mbar(a)之正常大氣壓下及在250mbar(a)之減壓下的胺甲酸酯化所製備之原液的品質。

【實施方式】

定義

【0018】『高稠度漿料(high consistency pulp)』是具有大於5wt%之纖維素的固體含量及液體，一般超過20wt%及液體。

【0019】『超高稠度漿料』是大於20wt%之纖維素的固體含量及液體的漿料，其不釋出自由水。

【0020】纖維素意指用於本發明之具體例的目的，適用於胺甲酸酯化的纖維素材料包括選自由化學漿料或溶解漿料(其係由木種諸如松樹、雲杉、樺樹、山毛櫸、白楊、楓樹、落葉松、相思樹、桉樹、鐵杉、黑紫樹、及橡樹或非木諸如莖纖維(小麥草、稻草、大麥草、竹、蔗渣及蘆葦)及其混合物所製備)所組成之群組的纖維素來源。

原料來源可為未用過形式之該化學及/或溶解漿料及/或回收的原料諸如含有化學漿料或溶解類型之漿料的回收紙及/或硬紙板。另外，纖維素包括纖維素的天然植物纖維及其混合物，其為原型或呈化學漿料及/或溶解漿料的形式，或溶解類型之漿料諸如廢棉漿料提供纖維素來源。天然植物纖維來源可為其未用過形式及/或含天然植物纖維之紡織品及/或含回收的天然纖維的紡織品。天然植物纖維包括種子纖維諸如棉及木棉；韌皮纖維諸如大麻、黃麻、洋麻、苧麻、馬尼拉麻及亞麻布(亞麻)；葉纖維諸如馬尼拉、瓊麻、鳳梨及香蕉；水果纖維諸如椰殼及其混合物。

【0021】 本發明係關於一種製造纖維素胺甲酸酯的方法。藉由具體例，令人訝異地發現：在包含未反應之脲的流中，非所欲之氮副產物的量被最小化，從而在未反應之脲被回收或導至進一步之加工之前，減輕或減低移除彼等的需求。不管所選之合成方法為何，在胺甲酸酯化反應中形成一些氮副產物。因此，在該方法中累積副產物或其他雜質。

【0022】 圖1是說明在250mbar(a)下所進行之胺甲酸酯化方法中之未反應的洗液中所存在之脲的量(其以百分率計算)的作圖。該方法係在130、140、及150℃下進行。從該作圖可見到的，在該未反應的洗液中所存在之脲的比例(表示為以該未反應之洗液的總重量計之百分率)隨著在該胺甲酸酯化方法之期間所施加的溫度提升而減低。因為

在該未反應之洗液中脲的部分減少，故而在該未反應之洗液中非所欲之副產物(諸如縮二脲和其他氮副產物諸如胺甲酸銨)的量增加。

【0023】圖2是說明在250mbar(a)下所進行之胺甲酸酯化方法中之未反應的洗液中所存在之縮二脲的量(其以百分率計算)的作圖。該方法係在130、140、及150℃下進行。從該作圖可見到的，在該未反應的洗液中所存在之縮二脲的比例(表示為以該未反應之洗液的總重量計之百分率)隨著在該胺甲酸酯化方法之期間的溫度提升而增加，亦即當胺甲酸酯化係在較高溫度下進行時，更多的非所欲之縮二脲被製造。

【0024】圖3是說明在250mbar(a)下所進行之胺甲酸酯化方法中之未反應的洗液中所存在之在脲和縮二脲以外之氮化合物(例如副產物，諸如胺甲酸銨)的總量(其以百分率計算)的作圖。該方法係在130、140、及150℃下進行。從該作圖可見到的，在該未反應的洗液中所存在之其他氮副產物(諸如胺甲酸銨)的比例(表示為以該未反應之洗液的總重量計之百分率)隨著在該胺甲酸酯化方法之期間的溫度提升而增加，亦即當胺甲酸酯化係在較高溫度下進行時，更多的非所欲之氮副產物(諸如胺甲酸銨)被製造。

【0025】圖4是說明在胺甲酸酯化方法中之未反應洗液中所存在之脲的量(其以百分率計算)與壓力相對被繪製的作圖。從該作圖可見的，在該未反應之洗液中所存在之脲的比例(表示為以該未反應之洗液的總重量計之百分率)

隨著在該胺甲酸酯化方法之期間的壓力降低而增加。因為在該未反應之洗液中脲的部分增加，故而在該未反應之洗液中非所欲之副產物(諸如縮二脲和其他氮副產物諸如胺甲酸銨)的量減少。

【0026】圖5是說明在胺甲酸酯化方法中之未反應的洗液中所存在之縮二脲的量(其以百分率計算)與壓力相對被繪製的作圖。從該作圖可見的，在該未反應之洗液中所存在之縮二脲的比例(表示為以該未反應之洗液的總重量計之百分率)隨著在該胺甲酸酯化方法之期間的壓力降低而減少，亦即當胺甲酸酯化係在較低壓力下進行時，較少之非所欲的縮二脲被製造。

【0027】圖6是說明在胺甲酸酯化方法中之未反應的洗液中所存在之在脲和縮二脲以外之氮化合物(例如副產物，諸如胺甲酸銨)的總量(其以百分率計算)與壓力相對被繪製的作圖。從該作圖可見的，在該未反應之洗液中所存在之其他副產物(諸如胺甲酸銨)的比例(表示為以該未反應之洗液的總重量計之百分率)隨著在該胺甲酸酯化方法之期間的壓力降低而減少，亦即當胺甲酸酯化係在較低壓力下進行時，較少之非所欲的氮化合物(諸如胺甲酸銨)被製造。

【0028】圖7是顯示在1013mbar(a)之正常大氣壓下及在250mbar(a)之減壓下以及在130至150℃之範圍內的溫度下所製備之纖維素胺甲酸酯原液的過濾性的作圖。與黏度校正之 K_w 值對應之 K_R 指數指明纖維素胺甲酸酯溶液的過

濾性。該值愈低，則在所回收之纖維素胺甲酸酯溶液中所發現之具有尺寸 $>10\mu\text{m}$ 的阻塞濾器的未反應粒子的量愈低。可見到的，藉由在250mbar(a)之減壓下的胺甲酸酯化所製備之原液的過濾性在該範圍內之所有溫度下仍穩定，但當在超過 140°C 之溫度下製備時，藉由在正常大氣壓下的胺甲酸酯化所製備之原液的品質明顯變差。

【0029】在以上說明的，本技術係關於一種製造纖維素胺甲酸酯之方法。在一具體例中，該製造纖維素胺甲酸酯之方法包含以下步驟：a)提供纖維素原料；b)提供脲；c)將纖維素和脲混合以提供混合物；d)使該混合物經受不多於350mbar(a)之減壓；e)將該混合物加熱至 130 至 150°C 之溫度，以使纖維素與脲進行反應而形成纖維素胺甲酸酯；f)釋放壓力；g)回收該纖維素胺甲酸酯，及h)以水清洗該纖維素胺甲酸酯以移除水溶性氮化合物，其中該水溶性氮化合物佔纖維素胺甲酸酯和水溶性氮化合物的總重量至多12%，較佳6%或更低。

【0030】纖維素胺甲酸酯一般係在水相中被製備，一般是藉由加工特高稠度之纖維素漿料或纖維素介質所製備。在纖維素與脲之反應中，不使用有機溶劑作為反應介質。因此，在一具體例中，提供水溶液形式之脲。添加脲且在脲與纖維素之間的接觸係在沒有液態氨之存在下進行。

【0031】適合根據具體例之胺甲酸酯化的纖維素材料的範圍是多種的，且在一具體例中，包括選自由化學漿料

或溶解漿料(其係由木種諸如松樹、雲杉、樺樹、山毛櫸、白楊、楓樹、落葉松、相思樹、桉樹、鐵杉、黑紫樹、及橡樹或非木諸如莖纖維(小麥草、稻草、大麥草、竹、蔗渣及蘆葦)及其混合物所製備)所組成之群組的纖維素來源。原料來源可為未用過形式之該化學及/或溶解漿料及/或回收的原料諸如含有化學漿料或溶解類型之漿料的回收的紙及/或硬紙板。

【0032】在進一步具體例中，原型或呈化學漿料及/或溶解漿料的形式天然植物纖維及其混合物提供纖維素來源。天然植物纖維來源可為其未用過形式及/或含天然植物纖維之紡織品及/或含回收的天然纖維的紡織品。天然植物纖維包括種子纖維諸如棉及木棉；韌皮纖維諸如大麻、黃麻、洋麻、苧麻、馬尼拉麻及亞麻布(亞麻)；葉纖維諸如馬尼拉、瓊麻、鳳梨及香蕉；水果纖維諸如椰殼及其混合物。

【0033】已經發現：使該混合物經受不大於350mbar(a)之減壓會產生高品質的纖維素胺甲酸酯產物，其可從包含未反應之脲及僅最小量之非所欲的氮副產物(諸如縮二脲及其他氮副產物諸如胺甲酸銨)的流回收。較佳地，將該未反應之脲再循環至該方法之步驟b)，其中彼係在步驟c)之前，任意地與新鮮的脲混合，從而改良與脲之使用相關之該方法的效率。

【0034】在進一步具體例中，該混合物係在130至140℃下，特別是在 $135\pm 3^{\circ}\text{C}$ 下加熱60至240分鐘，較佳120至

180分鐘，合適地150分鐘。用於加熱該混合物之較佳範圍是在130至135℃之範圍內，該範圍對平衡該反應效率與原料和能量的使用是最理想的。

【0035】在一具體例中，纖維素和脲之混合物在減壓加熱以形成纖維素胺甲酸酯的期間係任意地以惰性氣體沖洗。較佳地，該惰性氣體是氮氣。以惰性氣體沖洗進一步減少在該反應槽或反應區中所存在之氧的量，從而降低在該反應器或在其中設置反應器之設備中的爆炸可能性。

【0036】在進一步具體例中，在纖維素與脲反應完成從而形成纖維素胺甲酸酯之後，釋放壓力。較佳地，這能最容易地從該反應器回收纖維素胺甲酸酯。完成在纖維素與脲之間的反應以形成纖維素胺甲酸酯較佳係藉由監控氮之放出或釋出量被確認。替代地或另外地，這可藉由測量在直接從該胺甲酸酯化反應器所採得的樣本中總氮含量的降低而進行。該總氮含量被降低，同時氮被放出或釋出。特別地，該反應之完成度可藉由測量在纖維素中所結合之氮量被監控並測定。在直接從該反應器所採得的樣本中總氮含量或在經清洗以清除水溶性氮化合物的樣本中結合於纖維素中的氮量的降低可容易地例如藉由NIR光譜測量來測定。

【0037】雖然利用具體例，藉由依據本發明之方法所製造之縮二脲的量明顯地被減少且明顯更低量之其他氮副產物諸如胺甲酸酯銨被製造，藉由纖維素與脲反應所得之纖維素胺甲酸酯在一具體例中較佳以水清洗，以從該纖維

素胺甲酸酯移除水溶性氮化合物及非脲化合物及任意之其他水溶性化合物。在一具體例中，藉由清洗所移除之該水溶性氮化合物是例如脲、縮二脲、胺甲酸銨及在胺甲酸酯化反應中，在脲存在下所反應之纖維素聚合物的降解產物。在該進一步具體例中，其他水溶性化合物包含有機物(例如纖維素聚合物之降解產物)和無機物(例如單-、二-及多價陽離子和陰離子，例如氯離子、硫酸根及碳酸根)。在較佳具體例中，水溶性非氣態氮化合物及非脲化合物及任意之其他水溶性化合物(較佳地水溶性有機物和水溶性無機物)係從該纖維素胺甲酸酯分開地被回收且以水溶液形式被回收。在特別具體例中，非脲化合物(較佳是大部分之非脲化合物)係從水溶液分離，較佳能將在該水溶液中之脲再循環至該方法之具體例的步驟b)。在進一步具體例中，所回收之水溶液任意地藉由蒸發濃縮。

【0038】從該水溶液分離非脲化合物的不同方法適合於本技術之具體例。在較佳具體例中，非脲化合物之分離係藉由選自由離子交換、薄膜過濾、電透析及結晶所組成之群組的分離方法進行。在進一步具體例中，結晶之後接著離心或過濾。薄膜過濾包括例如奈米過濾及逆滲透。

【0039】如上述，縮二脲之製造量較佳利用具體例降低。同樣地，其他氮副產物之量較佳被降低，特別地，其他氮副產物之量在一些具體例中被最小化。在一具體例中，在反應步驟f)之後，固態之水溶性氮化合物佔纖維素胺甲酸酯和水溶性氮化合物之總重量至多12%，較佳6%或

更低。在該反應中釋出之氣態氮被蒸發且僅留下固態之水溶性氮化合物在該混合物中。在具體例中，氮化合物是指未反應之脲和非脲化合物例如縮二脲及其他氮化合物。

【0040】從纖維素胺甲酸酯回收之水溶性物質諸如二價及多價金屬離子若未在再循環該脲至步驟b之前移除，則會累積在該方法中。在具體例中，含有脲和可溶型之非脲化合物的清洗濾液被回收且較佳經由填充在例如合適塔(其較佳含有陽離子交換樹脂類型，更適合是強酸陽離子交換樹脂類型，最適合是含有Amberlite SR1L NA)中的離子交換樹脂洗提。在較佳具體例中，該濾液係經由陽離子交換樹脂洗提以從該濾液移除二價及/或多價陽離子，較佳是鈣和任意之鎂離子，從而提供析出液。在該析出液中之二價和多價陽離子的量是可忽略的。在一具體例中，該清洗濾液進料合適地在每kg之所選的陽離子交換樹脂2至75 dm³/kg/h且較佳5至25 dm³/kg/h之間的速率下被洗提。陽離子交換處理可在單價陽離子諸如鈉離子存在下，在清洗濾液進料中進行。在一具體例中，該清洗濾液含有至高3000 mg/dm³，更合適地至高600 mg/dm³之鈉離子。在進一步具體例中，該進料溫度是在5與80℃之間，較佳在25與45℃之間。

【0041】除了從纖維素胺甲酸酯所回收之該水溶性物質諸如二價及多價金屬離子之外，單價離子諸如鈉離子、水溶性陰離子諸如氯離子、硫酸根及碳酸根及纖維素聚合物之水溶性有機降解產物也可存在於所回收之清洗濾液中

且彼等若未在再循環該脲至步驟b之前移除，則會累積在該方法中。在一具體例中，從離子交換處理所得之析出液較佳藉由薄膜過濾(其適合將單價離子、陰離子、纖維素聚合物之溶解的降解產物以及較佳大部分之其他氮化合物諸如胺甲酸鈉和銨以及在脲存在下之胺甲酸酯化反應中被反應之纖維素聚合物的降解產物與脲和縮二脲分離。在特別具體例中，薄膜過濾係使用螺旋纏繞之離子選擇類型之薄膜(其合適地具有<1000 Da，較佳100至400 Da之薄膜孔隙尺寸)進行。在一具體例中，該進料壓力是在1.0與80bar(g)之間，更合適地在5與45bar(g)之間且較佳在4.0與20bar(g)之間。在進一步具體例中，該進料溫度是在10與70℃之間且合適地在25與45℃之間。在一具體例中，該離子交換處理的溶液之至少一部分被收集作為滲透物，該離子交換處理的溶液中合適地>60%且較佳地>80%，或該經離子交換處理之溶液之體積部分被收集以作為滲透物且該經離子交換處理的溶液之第二部分、或其餘體積部分，合適地<40%及較佳地<20%被收集以作為濃縮物。在一具體例中，將該濃縮物滲濾(diafiltrate)，例如以水稀釋且進一步濃縮，以增加脲和縮二脲的回收產率。在進一步具體例中，該滲濾的滲透物與該滲透物混合，或可選擇地，與該經離子交換處理之析出液進料混合。該析出液進料的顏色和該經回收的滲透物的顏色指明含有纖維素聚合物之可溶降解產物，及在胺甲酸酯化反應中在脲存在下所反應之纖維素聚合物的降解產物。據發現：從薄膜過濾所回收之滲

透物一般眼見是無色的。可選擇地，在430 nm下分光光度測量顏色。

【0042】在進一步具體例中，經離子交換處理之析出液的脫鹽係藉由電透析進行。在析出液中之無機鹽的量係藉由電透析處理減少。

【0043】在進一步具體例中，從該薄膜過濾步驟所得之滲透物被濃縮，較佳藉由蒸發，從約0.1重量%之總溶解的固體含量至約70重量%之總溶解的固體含量。

【0044】進一步具體例係關於從該經蒸發的濃縮物，尤其是藉由縮二脲結晶，移除縮二脲。在一具體例中，該經蒸發之濃縮物後續合適地冷卻至5至50℃且較佳地冷卻至15至30℃，較佳地在連續攪拌下冷卻，從而獲得沉澱物。

【0045】在一具體例中，所得之沉澱物係從母液過濾且離心出來。在較佳具體例中，未清洗之沉澱物含有60至95重量%之縮二脲，一般含有75重量%或更多之縮二脲(分析方法：縮二脲與酒石酸鉀鈉和 Cu^{2+} 離子形成錯合物，其根據在Regulation(EC) No 2003/2003中所刊載之方法或者藉由HPLC方法，在546 nm下，藉由分光光度計定量地測量)。在富縮二脲之沉澱物中發現大部分的該縮二脲。在一具體例中，縮二脲之總量的80至95%，尤其是90%或更多，是在該富縮二脲之沉澱物中。在進一步具體例中，縮二脲之總量的5至20%，合適地10%或更少，是在該母液中被發現。在該母液中之脲:縮二脲比率較佳比25:1好，合適

地比 30:1 好。在該進一步具體例中，經過濾或離心之富縮二脲沉澱物可合適地被清洗以進一步提高該縮二脲含量且減低該經回收之沉澱物的脲含量。可在離心機或過濾裝置中合適地進行該沉澱物清洗。可將清洗用水再循環至蒸發。

【0046】在特佳具體例中，脲被回收且較佳地再循環至該提供脲之步驟 b，其中彼較佳與脲之任何新鮮進料組合。脲之該再循環使原料之使用明顯減少且從而減少對環境的負擔，特別是減少廢水系統之氮進入量。

【0047】進一步具體例係關於從該反應器萃取氨。在一具體例中，在纖維素與脲反應之期間所釋出之氨被分開地且較佳連續地被撤出。在一較佳具體例中，該氨係藉由真空泵且藉由後續吸收在水中而從該反應器回收且任意地與酸直接反應以形成所用之酸的銨鹽(例如與硫酸形成硫酸銨)。在一進一步具體例中，該氨回收係藉由將惰性氣流(例如氮流)注入該反應器而加強。氨溶液在水中一般具有至約 33 重量 % 之氨溶液，較佳地 25 重量 % 之氨溶液。氣態氨可任意地被導至其他整合的方法或冷凝成液態氨。氨與酸之鹽(例如硫酸銨)一般以飽和水溶液形式被回收或進一步結晶成固體形式之水合或脫水的鹽。

【0048】如上述，對該混合物之壓力較佳不多於 350mbar(a)。在一具體例中，該混合物經受不多於 300mbar(a) 之壓力，尤其是 10mbar(a) 至少於 250mbar(a) 之壓力，例如 50 至 200mbar(a) 之壓力。在一較佳具體例中，

在沒有從該混合物移除水的中間步驟的情況下，在步驟 c) 所得之混合物係在步驟 d) 經受減壓。較佳地，省略從該混合物移除水之中間步驟使該方法的複雜度降低。在胺甲酸酯化反應之初期，減壓之使用有助於從纖維素與脲之混合物移除殘餘的自由水。

【0049】如上述，在一具體例中，在該胺甲酸酯化反應之後，該壓力被釋放。在一特別具體例中，該壓力在步驟 f) 被釋放以成為環境壓力。

【0050】在具體例中，該纖維素和脲經受機械加工，同時形成纖維素和脲之混合物。機械加工較佳改變纖維素纖維對脲之接近性，從而改良例如該胺甲酸酯化反應之產率，尤其是提高從胺甲酸酯化反應所回收之該纖維素胺甲酸酯的均勻度。在一進一步具體例中，該機械加工包含在機械混合裝置(特別是連續機械混合裝置)中剪切混合的步驟。在本發明之具體例中可利用不同的混合裝置。在一具體例中，該機械混合裝置係選自由刀磨機、鎚磨機、球磨機、碟式磨機、壓粒機及擠出機所組成之群組中。在一較佳具體例中，該機械裝置是壓粒機，例如 Kahl 壓機。其他適合本文所述之纖維素系材料的機械混合的壓粒機同樣適用於本發明之具體例中。

【0051】在一進一步具體例中，在步驟 d) 和 e) 之期間，將該混合物連續混合，直到胺甲酸酯化反應完成。合適地，該連續混合驅使該胺甲酸酯化反應完成。優化的連續混合有助於在該胺甲酸酯化反應期間，驅使經釋出之氨

從該纖維素－脲混合物出來。連續混合同時有助於防止在該胺甲酸酯化反應期間該反應器之熱表面與纖維素－脲混合物延長接觸。即使在該反應器中發生纖維素－脲混合物之任何接觸，所用之該減壓平衡在纖維素與脲之間的化學反應速率以及在副反應中形成副產物的速率。

【0052】在一具體例中，纖維素和脲在水相中的混合物包含該混合物之至少25重量%，較佳地該混合物之至少50重量%，合適地該混合物之至少65重量%，特別地該混合物之至多75重量%，最佳地該混合物之71重量%或72重量%或73重量%或74重量%之在水中的起初固體含量。超高稠度之纖維素介質或纖維素漿料(諸如與低稠度之纖維素介質或纖維素漿料相比者)的機械加工改良在纖維細胞壁中片晶的移位，而改良在該混合物或漿料中，在分子級上的化學品諸如脲的吸收。該組成物之至少25重量%的起初固體含量確保有效率處置該纖維素，亦即該纖維素壁被足夠的剪切力作用以有效地破裂細胞壁且增加溶劑和化學品對該纖維素原纖維的接近性。當該起初固體含量是該混合物之至少50重量%時，較佳地該起初固體含量是該混合物之50重量%或更多，例如多於該混合物之50重量%，諸如該混合物之51重量%，該混合物之52重量%或例如該混合物之55重量%，合適地該混合物之至少65重量%，特別地該混合物之至多75重量%，最佳地該混合物之71重量%或72重量%或73重量%或74重量%時，該纖維素獲最佳處置。

【0053】在一具體例中，由纖維素原料和脲所形成之混合物的乾物質含量大於50重量%，尤其大於60重量%，一般約65至95重量%。

【0054】可以在所需水含量的狀況下，或當以水性漿液形式提供時，在所需之稠度的狀況下，提供該纖維素原料。在該任意的預處理之後，當以水性漿液形式提供時，該纖維素原料之稠度可藉由脫水或乾燥而提高。可在與脲混合之前或較佳地之後，進行脫水或乾燥步驟。

【0055】不管該原料來源為何，鹼性pH對於使纖維素原纖化或強化其與脲之反應性可為有益的。在一具體例中，一般在彼被脫水以饋入該步驟c之前，一些鹼需要與纖維素介質混合。可選擇地，可在脫水步驟期間或在脫水之後添加鹼，例如藉由在將該混合物饋入該步驟c之前，將鹼性溶液吸入纖維素介質中。在一具體例中，鹼化之纖維素介質的pH是10.0或更高，較佳地該pH是10.5或更高，任意地，該pH是在7.0至14.0之範圍內。該鹼化之纖維素介質的pH對應於藉由以下方式所測得之液體的pH：靜置或萃取10g之鹼化且脫水的纖維素介質於100g之水中且測量所得之水萃取物或水溶液的pH。為要使該液體獲得該較佳之pH，一般每公斤乾纖維素添加1至15g之鹼。鹼可以選自由鹼性金屬氫氧化物或碳酸鹽或其組合所組成之群組。較佳地，該鹼是氫氧化鈉。在用於製備纖維素原料及胺甲酸酯化該原料之整合單元的情況下，可在原料製備之最後處理階段中，將纖維素介質的pH調節至用於胺甲酸酯化方

法的較佳程度。

【0056】在另一具體例中，在不添加鹼之情況下，將該纖維素介質脫水及機械處理。

【0057】在一具體例中，在步驟a中的纖維素原料之聚合度(DP)是DP 250至800，較佳地DP 270至400。DP 250之聚合度值的程度對應於依照ISO 5351之197 ml/g的特性黏度。再者，用於天然纖維衍生之纖維素原料諸如棉衍生之原料或用於化學或溶解的漿料原料或溶解型漿料原料，若DP高於DP 270至400之較佳範圍，則在一具體例中可使用過氧化氫或其他過氧化合物調節DP。用於纖維素原料，在一具體例中，使用酸諸如過氧化氫或其他過氧化物調節DP。在另一具體例中，使用酸諸如無機或有機酸或酸之結合調節DP。可以利用硫酸以作為用於調節該DP之酸。對於優化該原料之分子量分布有益的是：在製備纖維素原料中包括藉由酸性處理調節DP或在步驟c中混合該纖維素與脲之前以酸處理原料。過氧化氫一般且任意地被添加於步驟c中。

【0058】在步驟c中，以乾纖維素漿料之重量計，較佳添加11至22%之脲。

【0059】在一具體例中，在步驟g中所回收、清洗且乾燥之纖維素胺甲酸酯的聚合度(DP)是DP 200至DP 400，尤其約DP 250或更高。DP 250之聚合度值的程度對應於197ml/g之特性黏度。

【0060】在一具體例中，在步驟g中所回收、清洗且

乾燥之纖維素胺甲酸酯之取代度(degree of substitution, DS)是0.1至0.3，尤其是約0.25或更小。在解離之後，該纖維素胺甲酸酯之DS稍微減低。該纖維素胺甲酸酯之取代度係根據SFS 5505:1988，藉由總氮含量測定而測定。0.24之取代度對應於每纖維素胺甲酸酯之絕對乾的非水溶物部分2.0%之總氮含量。

【0061】在一具體例中，藉由用已知量之熱水萃取已知量之纖維素胺甲酸酯且在過濾後測定在水萃取物中所溶解之固體的含量所重量分析測定的，步驟g中所回收、清洗且乾燥之纖維素胺甲酸酯之非水溶物含量一般至少99.0%，合適地至少99.2%，較佳地至少99.5%，非水溶物的量(%)=100%-水溶物(%)。

【0062】在一具體例中，可以使用在步驟g中所回收、清洗且任意乾燥之纖維素胺甲酸酯以作為製造紡織品短纖維或長纖維、非織纖維、膜、海棉及護罩的原料。

【0063】其次，利用以下實例說明具體例。

[實例]

實例1.在混合反應器中減壓下的分批胺甲酸酯化

【0064】從再循環之棉紡織品廢料製備適合用於纖維素胺甲酸酯製造的纖維素漿料原料，其具有413之聚合度(DP)(其根據經修正之ISO 5351以CED黏度形式被測定)。如在芬蘭專利申請案編號FI20205250所描述的，進行該漿料製備方法。

【0065】在Lödige型混合反應器中製造纖維素胺甲酸酯。從該再循環之棉紡織品廢料所製備之漿料在真空條件下，在以每公斤空氣乾燥的纖維素材料佔6克的劑量之氫氧化鈉的存在下被脫水至該混合物有約85重量%的乾物質含量。在經鹼處理之材料中該液體的pH值係藉由靜置10g之經脫水材料於100g之水中而測定，該水溶液之經測量的pH值是10.5。過氧化氫(乾纖維素漿料之0.24重量%的 H_2O_2)與脲之水溶液(乾纖維素漿料之18.5重量%的脲)混合且將該混合物添加至該漿料。在添加脲和過氧化氫之水溶液之後，所得之該纖維素－脲－氫氧化鈉混合物的乾物質含量是該混合物之 72 ± 2 重量%而促進可撓機械處理。該機械預處理係在壓粒機型連續機械混合裝置中，藉由剪切混合連續地進行六次(6)。

【0066】將漿料、脲、過氧化氫及水之經機械預處理的混合物放回至該混合反應器中。該混合物經受350mbar(a)之減壓且在減壓及升溫下連續地與氮氣混合且同時經氮氣沖洗以形成纖維素胺甲酸酯。當該溫度達 $133^{\circ}C$ 時，開始計算該胺甲酸酯化反應時間，且該溫度提高至約 $135^{\circ}C$ 以供真實的胺甲酸酯化反應。在達到 $133^{\circ}C$ 之目標起始溫度之後，總反應時間是180分鐘。在該胺甲酸酯化反應期間所釋出之氮氣在水中洗滌且以氨水形式(氫氧化銨溶液形式)被回收。

【0067】在胺甲酸酯化該藉由該壓粒機裝置所得之顆粒形式的混合物之後，該纖維素胺甲酸酯顆粒被研磨。粉

末形式之該經研磨的纖維素胺甲酸酯經水清洗以移除可溶性氮化合物。該清洗程序係藉由於50℃之水中漿化經研磨之纖維素胺甲酸酯進行，該漿液含有約10重量%之纖維素胺甲酸酯。將該纖維素胺甲酸酯漿液泵取至該濾器壓機裝置中以供壓出含有大部分該水溶性氮化合物及非脲化合物的濾液。回收該濾液以供再循環該未反應之脲且分離大部分之該反應副產物。

【0068】在約54重量%之乾物質含量回收該經清洗之纖維素胺甲酸酯且後續在低於130℃之溫度下被乾燥。纖維素胺甲酸酯之聚合度是DP 268(根據ISO 5351，以CED黏度形式被測定)，取代度是0.19(根據SFS 5505:1988，以總氮含量形式被測定)以及非水溶性物質的含量是99.2%(藉由以已知量之熱水萃取已知量之纖維素胺甲酸酯且測定在過濾後在該水萃取物中該經溶解的固體含量而重量分析地測定，非水溶性物質之量(%)=100%-水溶性物質(%))且在該經清洗且乾燥之纖維素胺甲酸酯樣本中被測量。

【0069】在芬蘭專利申請案編號FI20206386中描述的，進行纖維素胺甲酸酯溶解。

【0070】為供纖維素胺甲酸酯纖維之濕式紡絲，所得之纖維素胺甲酸酯溶液後續使用二階段型後沖洗過濾方法(其在第二過濾階段中使用15μm之過濾介質)來過濾。使用用於纖維素胺甲酸酯方法所優化之含有例如硫酸鹽和游離硫酸之紡絲浴來進行經過濾且脫氣之纖維素胺甲酸酯原液的濕式紡絲。在熱浴拉伸條件下，在纖維採樣時所施加之

導輓拉伸應力是73至80%。所得之長纖維纖度是1.3dtex。從該長纖維樣本所測量之破裂點的纖維韌度是>22cN/tex (SFS-EN ISO 5079)。

實例2：從纖維素胺甲酸酯清洗濾液回收未反應之脲、分離有機胺甲酸酯反應副產物及無機鹽

【0071】如實例1中所說明的，從該過濾壓機獲得1m³之清洗濾液(其對應於250 kg之從胺甲酸酯反應所回收且懸浮在2.5m³之去礦質水中的纖維素胺甲酸酯)。為供離子交換處理，使該濾液在約500dm³/h之速率下，洗提經過經填充36kg之陽離子交換樹脂型之Amberlite SR1L NA之離子交換塔，以從該濾液移除鈣和鎂離子。

基於離子交換處理之試驗結果的實例			
		進料	析出液
鈣(SFS-EN ISO 17294-2; EN ISO17294-1)	µg/l	1700	<100
鎂(SFS-EN ISO 17294-2; EN ISO17294-1)	µg/l	170	<40
鈉(SFS-EN ISO 11885:2009)	mg/l	197	197
顏色(藉由分光光度法在430nm下的吸光率)		0.787	0.787

【0072】從該離子交換處理所得之析出液後續藉由薄膜過濾處理，以從脲和縮二脲移除單價離子和大部分之其他氮化合物諸如胺甲酸鈉和胺甲酸銨。使用具有200Da孔隙度之離子選擇型薄膜，藉由將該溶液循環經過該薄膜且以濃縮物形式回到該進料容器，以進行該薄膜過濾。該進料速率是在440與700dm³/h之間，且進料壓力在12.0與13.7bar(g)之間。該經離子交換處理之溶液的87%以滲透物形式被收集且其餘13%以濃縮物形式被收集。

基於該薄膜過濾之試驗結果的實例

		滲透物	濃縮物
體積分率 (滲透物/濃縮物比率)	%	87	13
導電度	$\mu\text{S}/\text{cm}$	60	5100
脲 (藉由HPLC分析)	mg/l	3300	4800
縮二脲 (藉由HPLC分析或 Regulation (EC) No 2003/2003)	mg/l	1100	5800
N型式之總氮 (藉由SFS 5505:1988)	mg/l	1800	6700
N型式之銨氮 (藉由SFS 5505:1988)	mg/l	99	290
不包括脲和縮二脲的其他氮化合物 諸如胺甲酸銨及鈉(基於脲，縮二脲，銨氮 及總氮試驗結果所計算)	mg/l	<20	208
鈉 (藉由SFS-EN ISO 11885:2009)	mg/l	17	1400
顏色 (在430nm下藉由分光光度法之吸光率)		<0.05	>1.5
Cl ⁻ 型式之氯化物(SFS-EN ISO 10304-1:2009)	mg/l	8.3	1250
SO ₄ ²⁻ 型式之硫酸鹽(SFS-EN ISO 10304-1:2009)	mg/l	1.0	580
CO ₃ ²⁻ 型式之碳酸鹽 (SFS-EN 1484:1997)	mg/l	10.0	1930

【0073】從薄膜過濾步驟所得之滲透物後續藉由蒸發，從0.5重量%濃縮至60重量%之總溶解固體。

【0074】經蒸發之濃縮物後續在連續攪拌下，藉由將該熱濃縮物冷卻至約25℃以進行縮二脲結晶處理。所得之沉澱物從母液濾出。未清洗之沉澱物含有縮二脲之77重量%(分析方法：縮二脲與酒石酸鉀鈉和Cu²⁺離子形成錯合物，其根據在Regulation (EC) No 2003/2003中所刊載之方法，藉由在546nm下之分光光度計或者藉由HPLC方法定量測量)。縮二脲總量的8%係在該母液中發現且其餘92%係在該富縮二脲沉澱物中發現。在該母液中之脲:縮二脲之比率是30:1。

實例3：在減壓下之胺甲酸酯化

【0075】根據實例1中所述之程序處理纖維素漿料原

料。纖維素和脲之鹼性混合物係從該機械混合裝置中以顆粒形式回收。

【0076】該批顆粒分成6等份，每份500g。每一份顆粒被分開地散布在不銹鋼煮鍋中呈約1cm薄層。在該煮鍋中之每一份在以下條件下，於真空爐中被分開地胺甲酸酯化：1) 在130℃及250mbar(a)下180分鐘，2) 在140℃及250mbar(a)下180分鐘，3) 在150℃及250mbar(a)下180分鐘，4) 在135℃及500mbar(a)下180分鐘，5) 在135℃及150mbar(a)下180分鐘，及6) 在135℃及50mbar(a)下180分鐘。編號1至4之試驗係在氮沖洗下進行且編號5至6之試驗沒有氮沖洗。

【0077】回收且研磨所得之纖維素胺甲酸酯顆粒。粉末形材料被清洗以清除水溶性氮化合物如下：精確地秤出份量約25g之具有已知水含量的纖維素胺甲酸酯以放入1000ml大容積燒瓶中，添加約800ml之沸騰的去礦質水且水溶性化合物係從纖維素胺甲酸酯萃取至水溶液中。使在水漿液中之纖維素胺甲酸酯冷卻且回火至溫度20℃。以去礦質水填充該大容量燒瓶至標記(1000ml)。使該纖維素胺甲酸酯漿液在該大容量燒瓶中沉澱。該溶液之等分部分(aliquot portion)被取得且過濾以清除未溶解的粒子。在濾液中該脲和縮二脲之含量係藉由HPLC方法選擇性地測定且該總氮含量係藉由SFS 5505:1988測定。在該水溶液中之水溶性化合物的總量係藉由蒸發該水溶液之該等分部分而重量分析地測定。基於該HPLC分析，脲和氮被化學計量

地轉換成氮且不包括脲和縮二脲之其他氮化合物的含量係藉由從該總氮含量減去脲和縮二脲而計算。這些結果被計算為在該經回收之纖維素胺甲酸酯之水溶性部分中脲、縮二脲和其他氮化合物的百分率。

在減壓下之胺甲酸酯化			
	在水溶性部分中的脲 (%)	在水溶性部分中的縮二脲 (%)	在水溶性部分中不包括脲和縮二脲的其他氮化合物 (%)
1) 在130℃及250 mbar(a)下180分鐘	68	19	13
2) 在140℃及250 mbar(a)下180分鐘	53	25	22
3) 在150℃及250 mbar(a)下180分鐘	33	38	29
4) 在135℃及500 mbar(a)下180分鐘	42	30	28
5) 在135℃及150 mbar(a)下180分鐘	71	17	12
6) 在135℃及50 mbar(a)下180分鐘	88	12	<1

【0078】據了解：所揭示之本發明的具體例不限於在此所揭示之特別結構、方法步驟、或材料，但擴大至其等效型，如相關技術之一般技術人員所理解的。也應了解：使用在此所利用之術語以僅供描述特別具體例，但無意作為限制。

【0079】在整個本說明書中，對一具體例之引述是意指與該具體例相關所描述之特別特徵、結構或特性被包括在本發明之至少一個具體例。因此，在整個本說明書之不同地方中，表述『在一具體例中』之出現無須皆引述同一具體例。在使用例如約或基本上之用語以引述一數值的情

況下，精確數值也被揭示。

【0080】在此所用的，多個項目、結構元件、組成元件、及/或材料為方便之故可在一般列舉中呈現。然而，這些列舉應被理解成：該列舉中每一構件各別地被確認為不同且獨特的構件。因此，此列舉中各別構件在沒有相反指示下，不應僅基於在一般群組中彼等的呈現，而被理解成該列舉之任何其他構件的實際等效型。此外，可提及本發明之不同具體例和實例，伴同關於其不同組份之替代型。據了解：該等具體例、實例、及替代型不被理解成另一者之實際等效型，而是被認為是本發明之不同且獨立存在的代表。

【0081】再者，所述之特徵、結構、或特性可以任何適合的方式被組合於一或多個具體例中。在以下描述中，提供很多特定細節諸如長度、寬度、形狀等，以供徹底了解本發明之具體例。然而，相關技術之技術人員了解：本發明可在沒有該等特定細節之一或多者的情況下實施，或利用其他方法、組件、材料等實施。在其他情況下，不顯示或詳細描述習知之結構、材料、或操作以避免混淆本發明之態樣。

【0082】雖然前述實例是說明本發明在一或多個特別應用中的原則，該技術之一般技術人員明瞭：在不運用本發明之機能下，且在不偏離本發明之原則和觀念下，可以對形式、使用和實施細節進行很多改良。因此，本發明只受限於以下所列之申請專利範圍，無意使本發明受限制於

其他。

【0083】使用動詞『包含』及『包括』以作為開放式限制，其既不排除也不必須存在亦未經列舉之特性。在申請專利範圍依附項中所列舉之特性除非另外明確地陳述，否則可互相自由地組合。再者，據了解：在整個本文件中『一』之使用，亦即單數型之使用不排除多數型。

[工業應用性]

【0084】本發明之至少一些具體例可工業應用在製造纖維素胺甲酸酯中，特別是在製造適合製備用於紡織品(織物及非織物二者)之紡絲纖維素胺甲酸酯纖維中。

[引證列舉]

專利文獻

芬蘭專利編號 112869

芬蘭專利編號 112795

芬蘭專利編號 128164

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種在水相中製造纖維素胺甲酸酯的方法，其包含以下步驟：

- a)提供纖維素原料；
- b)提供脲；
- c)將纖維素和脲混合以提供混合物；
- d)使該混合物經受不多於350mbar(a)之減壓；
- e)將該混合物加熱至130至150℃之溫度，以使纖維素與脲進行反應而形成纖維素胺甲酸酯；
- f)釋放壓力；
- g)回收該纖維素胺甲酸酯，及
- h)以水清洗該纖維素胺甲酸酯以移除水溶性氮化合物，其中該水溶性氮化合物佔纖維素胺甲酸酯和水溶性氮化合物的總重量至多12%，較佳6%或更低。

【請求項2】如請求項1之方法，其中該脲是脲之水溶液。

【請求項3】如請求項1或2之方法，其中該混合物係在130至140℃(尤其是135±3℃)下加熱60至240分鐘，較佳地120至180分鐘，合適地150分鐘。

【請求項4】如請求項1至3中任一項之方法，其中在減壓下加熱以形成纖維素胺甲酸酯的期間，任意地以惰性氣體沖洗纖維素和脲之混合物。

【請求項5】如請求項1至4中任一項之方法，其中該壓力係在完成纖維素與脲之反應從而形成纖維素胺甲酸酯

之後被釋放。

【請求項6】如前述請求項中任一項之方法，其中將藉由纖維素與脲之反應所得之纖維素胺甲酸酯以水清洗以從該纖維素胺甲酸酯移除非脲化合物。

【請求項7】如前述請求項中任一項之方法，其中水溶性非氣態氮化合物及非脲化合物係從該纖維素胺甲酸酯中分開地回收且以水溶液形式回收。

【請求項8】如前述請求項中任一項之方法，其中非脲化合物(較佳是大部分之非脲化合物)從水溶液中分離。

【請求項9】如前述請求項中任一項之方法，其中該經回收之水溶液係任意地藉由蒸發來濃縮。

【請求項10】如前述請求項中任一項之方法，其中分離非脲化合物係藉由從離子交換、薄膜過濾、電透析及結晶所組成之群組中選擇分離方法而進行。

【請求項11】如前述請求項中任一項之方法，其中脲被回收且較佳被循環至該提供脲之步驟b，其中彼較佳與脲之任何新鮮進料組合。

【請求項12】如前述請求項中任一項之方法，其包含分開且較佳連續地撤出在纖維素與脲之反應期間所釋出之任何氨。

【請求項13】如前述請求項中任一項之方法，其中氨被回收且任意地與酸反應以形成對應酸之銨鹽。

【請求項14】如前述請求項中任一項之方法，其中該混合物經受不多於300mbar(a)之壓力，尤其經受10mbar(a)

至少於 250mbar(a)之壓力，例如經受 50至 200mbar(a)之壓力。

【請求項 15】如前述請求項中任一項之方法，其中該壓力在步驟 f)釋放以變為環境壓力。

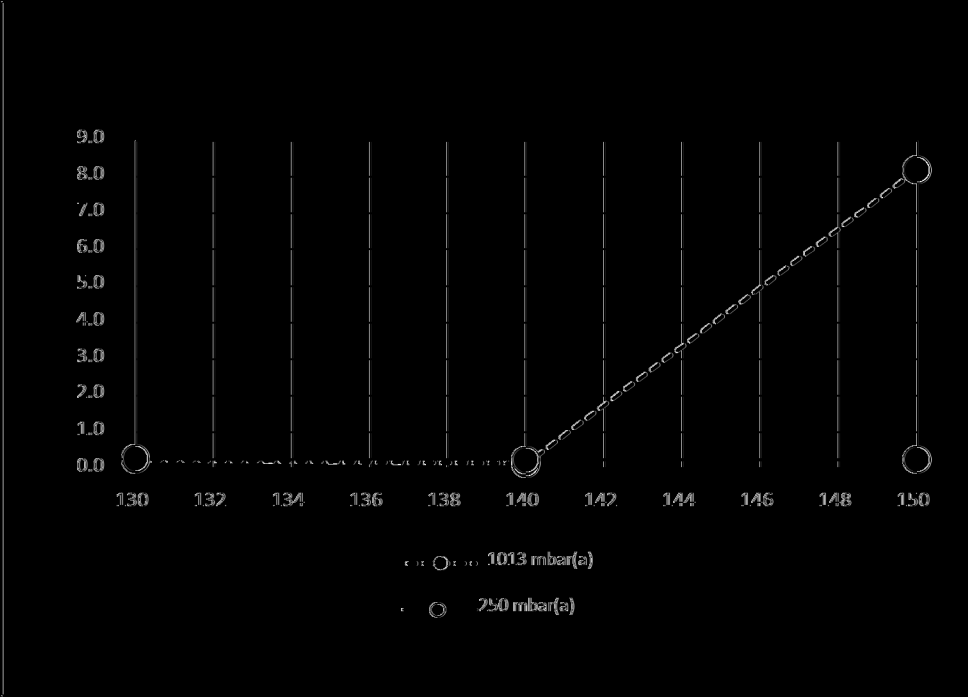
【請求項 16】如前述請求項中任一項之方法，其中纖維素和脲經受機械加工，同時形成纖維素和脲之混合物。

【請求項 17】如前述請求項中任一項之方法，其中該機械加工包含在機械混合裝置中，尤其是在連續機械混合裝置中剪切混合的步驟。

【請求項 18】如前述請求項中任一項之方法，其中纖維素和脲之混合物包含該組成物重量之至少 25重量%，較佳地該組成物重量之至少 50重量%，合適地該組成物重量之至少 65重量%，特別地該混合物之至多 75重量%，最佳地該混合物之 71重量%或 72重量%或 73重量%或 74重量%的起初固體含量。

【請求項 19】如前述請求項中任一項之方法，其中在步驟 c)所得之混合物，在沒有從該混合物移除水的中間步驟的情況下，在步驟 d)中經受減壓。

【請求項 20】如前述請求項中任一項之方法，其中該混合物在步驟 d)及 e)期間連續地混合，直到胺甲酸酯化反應完成。



$$\left| \left(\frac{1}{\mu} \right) \right|$$