

公 告 本

387900

申請日期	86. 8. 26
案 號	86112224
類 別	C08B15/00

(以上各欄由本局填註)

387900

A4

C4

88.10.15 修正
年 月 日 補充

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	一種使用直鏈式合成聚合物以改良衍生自三級胺氧化物的纖維素成形物體性質的方法
	英 文	A process for improving the properties of a cellulose shaped body derived from a tertiary amine oxide by use of a linear synthetic polymer
二、發明 創作人	姓 名	1.安德斯.卡塞 4.芭芭拉.尼克拉史維茲 2.波谷米.拉茲克維 5.彼得.柯本斯基 3.畢格紐.路安朵斯基
	國 籍	1.瑞典 2.3.4.5.波蘭
	住、居所	1.瑞典,麥格那 S-471 60 衣勒泰根 2 號 2.波蘭,洛茲 PL-90-743 力波瓦街 23 號 3.波蘭,洛茲 PL-91-320 格斯加街 142 號 4.波蘭,洛茲 PL-91-157 維西街 72 號 5.波蘭,洛茲 PL-92-503 史美坦尼街 4 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	阿克左諾貝爾公司
	國 籍	瑞典
	住、居所 (事務所)	瑞典,斯坦納森 S-444 85
	代 表 人 姓 名	洛夫.安德森

裝

訂

線

公 告 本

387900

申請日期	86. 8. 26
案 號	86112224
類 別	C08B15/00

(以上各欄由本局填註)

387900

A4

C4

88.10.15 修正
年 月 日 補充

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	一種使用直鏈式合成聚合物以改良衍生自三級胺氧化物的纖維素成形物體性質的方法
	英 文	A process for improving the properties of a cellulose shaped body derived from a tertiary amine oxide by use of a linear synthetic polymer
二、發明 創作人	姓 名	1.安德斯.卡塞 4.芭芭拉.尼克拉史維茲 2.波谷米.拉茲克維 5.彼得.柯本斯基 3.畢格紐.路安朵斯基
	國 籍	1.瑞典 2.3.4.5.波蘭
	住、居所	1.瑞典,麥格那 S-471 60 衣勒泰根 2 號 2.波蘭,洛茲 PL-90-743 力波瓦街 23 號 3.波蘭,洛茲 PL-91-320 格斯加街 142 號 4.波蘭,洛茲 PL-91-157 維西街 72 號 5.波蘭,洛茲 PL-92-503 史美坦尼街 4 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	阿克左諾貝爾公司
	國 籍	瑞典
	住、居所 (事務所)	瑞典,斯坦納森 S-444 85
	代 表 人 姓 名	洛夫.安德森

裝

訂

線

387900

(由本局填寫)

承辦人代碼：

A6

大類：

B6

IPC分類：

本案已向：

瑞典 國(地區) 申請專利，申請日期：1996.08.27. 案號：9603107-5，☐有 ☒無主張優先權

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

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明是有關分子量在 5×10^3 至 1×10^7 的直鏈式合成聚合物的使用，以改良衍生自纖維的三級胺氧化物溶液的纖維素成形物體的強度，伸縮性，並減少其原纖維化及調整其吸水性。該直鏈式合成聚合物較佳是聚乙烯，聚乙二醇，聚丙烯酸酯，聚甲基丙烯酸酯，或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和另一單體的共聚物。

纖維質纖維和其他成形產物習知的製造方法如下所述。在三級胺氧化物，如 N-甲基嗎啉-N-氧化物(NMMO)中製備纖維素溶液，選擇性地包含微量的水，並擠壓該纖維素溶液通過噴絲板，纖維在水浴中凝固形成，接著沖洗形成的纖維至少一次。範例可查看美國專利案字號 3 447 939，3 447 956 以及 4 221 574。在奧地利專利案字號 401 063 B 中，也建議使用非水溶性液體浴。這些方法所使用的纖維素，其聚合度通常不低於 200，較佳是不低於 400。根據上述的纖維素 NMMO 系統所製造的纖維質纖維具有約 15 捲曲數/特(cN/tex)的抗張強度和大約 4-8% 的斷裂伸長度。而欲成為衣料的纖維質纖維必須有相當高階的斷裂伸長度，亦即超過 10% 並具有改良的抗張強度。由 NMMO 系統所製造的纖維質纖維的另一項缺點是非常容易在衣料表面原纖維化以及形成小球，也就是所謂的起毬。

再者，在德國-A1-218 121 專利公開案中已經觀察到如果在 NMMO 纖維素溶液中存有分子量為 1000 的聚乙二醇，則介於噴絲板和凝固浴間的空氣空隙可以降低。美國專利案字號 5 047 197 建議在溶於三級胺氧化物的纖維素

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (2)

中加入分子量約 1.1 百萬至約 4.5 百萬之聚乙二醇，以改善通過噴絲帽的流動速度。世界知識產權組織國際局 96/14451 揭示，使用聚烷撐亞胺 (polyalkylene imine) 衍生物以安定衍生自氨氧化物方法所再生的纖維素的成形物體，以及世界知識產權組織國際局 86/05526 揭示，加入一些聚合物以在三級胺氧化物中溶解木質纖維素的可能性。然而，這些參考資料所提出的溶液沒有一個解決能上述所提的缺點。

美國專利案字號 4 246 221 揭示一種製造經改良強度之纖維質纖維的 NMMO 方法。然而，由於纖維的濕原纖維化傾向，該纖維在纖維工業的應用相當有限。

所以，本發明的目標之一是主要地改善纖維的一般性質，如乾強度，溼強，伸長度，和減少由三級胺方法製造的纖維素成形產物的原纖維化，以使得纖維更有用，例如對於紡織物。

本發明的另一目標是能調整和控制產品的吸水性，例如保水性，吸水量，和吸收速度。

根據本發明，上述的目標可由使用分子量在 5×10^3 至 1×10^7 之間，較佳是 1×10^4 至 1×10^6 之間，的直鏈式合成聚合物在成形物體中來達成。得到該成形物體的方法如下文所述。溶解纖維素和合成聚合物在三級胺氧化物，如 NMMO，在溫度 70°C 至 130°C ，較佳是 80°C 至 120°C 時，基於三級胺之份量而選擇性地包含最多 20% 的水，形成一該溶液的成形物體並且在至少沖洗一次以除去三級胺氧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

化物的紡絲浴中凝固該成形物體。該成形物體的形成是以傳統的方法完成，例如擠壓溶液通過噴絲板。除聚合物之外，使用於三級胺氧化物方法製造的粘膠纖維和纖維質纖維產品的修正物，例如正離子的，負離子的，非離子性的和兩性的表面活性劑；絡合劑；和增溶劑，如分子量低於1000的聚乙二醇；可以被使用在聚合物的溶解和凝固浴。在溶液中改性劑的量通常在溶液重量的0.2至5%之間以及紡絲浴的50至1000ppm之間。在凝固浴的液體通常是水溶液，然而其它的液體，如聚乙二醇也可使用。

直鏈式合成聚合物與纖維素的結合導致複合產品具有意外的正面效果。因此，該新產品的原纖維化的程度大大地降低，然而抗張強度和斷裂伸長度卻大大地提高。適合使用在本發明的合成聚合物是聚烯烴(polyalkene)，例如聚乙烯和乙烯與丙烯的共聚物；聚烷二醇，例如聚乙二醇，聚丙二醇和聚烷醇類，其中烷撐是至少二個包含2，3或4個碳原子，較佳是2或3個碳原子的不同烷撐的混合物；聚丙烯酸酯和聚甲基丙烯酸酯和丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和另一單體的共聚物，例如丙烯酸與丙烯醯胺的共聚物。

爲了得到想要的特性，聚合物的重量和聚合物的結構使得聚合物溶解在較早提及的狀態下是十分重要的。經由溶解，形成的液體的形式可以是真溶液，微膠態或均勻膠態是現今所理解的。聚烯烴和其它共聚物，其在本發明的三級胺氧化物纖維溶液不能直接溶解，必須在溫度低於

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (4)

130°C 下以液体狀態存在。

聚烯烴 (polyalkylenes)，較好是聚乙烯且分子量在 1×10^4 至 1×10^5 。聚烷二醇分子量較好在 1×10^4 至 5×10^5 ，而最好是 3×10^4 至 2×10^5 。聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和另一單體的共聚物，分子量較好在 1×10^4 至 1×10^6 ，而最好是 4×10^4 至 5×10^5 。纖維素的分子量通常是 5×10^4 至 2×10^5 ，較好在 7×10^4 至 1.5×10^5 。

本發明也包括一種纖維素成形物體，其衍生自纖維素溶解在三級胺氧化物，該溶解特點在於，它包括：a) 一種纖維素和 b) 以纖維素的重量為基準，0.2 至 20% 重量比的直鏈式合成聚合物，該合成聚合物可選擇自分子量在 5×10^3 至 1×10^7 的聚烯烴；分子量在 3×10^4 至 2×10^5 的聚烷二醇；和分子量在 5×10^3 至 1×10^7 的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和另一單體的共聚物。較適合的合成聚合物是具有分子量在 5×10^4 至 2×10^5 之聚乙烯或丙烯酸與丙烯醯胺的共聚物，該共聚物具有分子量在 4×10^4 至 5×10^5 。適合的聚烷二醇是聚乙二醇。

本發明由以下的操作範例作進一步說明。

範例一

15 份重量比的雲杉纖維素 (DP700) 溶解在 71.5 份重量比的 NMMO 和一共 13.5 份重量比的水與含量如表一所示的丙烯醯胺的共聚物 (分子量 120 000)。纖維是由在 115°C 下擠壓溶液通過直徑 160 μm 的噴絲孔和長度/直徑比 4:1

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

的噴絲板。噴絲板和凝固浴之間的距離是 20mm 且該浴的溫度是 20°C。該方法是以每分鐘 45 公尺的捲繞速度和 15-倍總拉伸比處理。該纖維的線密度是 3 分特。此凝固纖維用水徹底清洗以除去 NMMO 溶劑，接著乾燥。他們的物理和機械性質，如強度，吸水度，保水性，伸長度，和原纖維化程度被測定。原纖維化程度是使用在 1993 年化學纖維 / 紡織工業 (Chemiefasern Textilind (43)(95), 876 (1993)) 中所描述顯微鏡的方法來測定。

以下是得到的結果。

表一

樣品	%	纖維性質				
		抗張強度 (捲曲數/ 特)	伸長度 %	原纖維化 程度	吸水度 %	保水性 %
1	--	16.5	4.2	6.0	14.4	86.8
2	1%	18.2	9.5	5.2	14.3	94.6
3	3%	20.7	9.2	4.1	14.4	96.6
4	5%	28.9	10.5	4.3	14.5	95.8

此包含微量的共聚物纖維質纖維與先前技術生產的纖維質纖維比較有高強度，高伸長度和減少的原纖維化。雖然吸水性在不同的纖維間大約相同，本發明纖維的保水度卻是出乎意料地增加。

範例二

五、發明說明(6)

重複描述在範例一的方法但是共聚物換為具有分子量為 53000 之 3% 或 5% 的聚乙二醇。量測所製得纖維的一些物理和機械性質。以下是得到的結果。

表二

樣品	%	纖維性質				
		強度 (捲曲數/ 特)	伸長度 %	濕強度 (捲曲數/特)	原纖維 化程度	保水性 %
1	3	23.2	11.4	17.4	4.3	98.3
2	5	24.0	11.1	19.4	3.8	120.6
3	--	16.5	4.2	14.2	6.0	86.8

由結果看來，因直鏈式合成聚合物的加入，如強度，伸長度和原纖維化程度等的性質明顯地改善是顯而易見的。降低原纖維化程度的改良也是重要的。此外，靠著親水性聚乙二醇聚合物的加入，保水性增加。

範例三

重複描述在範例一的方法但是共聚物換為低分子量的聚乙烯(分子量 48 000)，伴隨流動溫度大約 100°C 至 105°C。製得纖維的物理和機械性質被測定。以下是得到的結果。

五、發明說明 (7)

表三

樣品	%	纖維性質			
		抗張強度 (捲曲數/ 特)	伸長度 %	原纖維 化程度	保水性 %
1	—	16.5	4.2	6.0	86.8
2	1	27.5	11.8	4.6	76.4
3	3	21.2	10.6	3.8	72.1
4	5	25.6	8.4	3.2	68.9

聚乙烯的加入在如強度，伸長度和原纖維化等的性質上有驚人的正面效果是顯而易見的。降低原纖維化程度的改良也是重要的。此外，疏水性聚乙烯聚合物的加入使得保水性降低。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要（發明之名稱：

一種使用直鏈式合成聚合物以改良衍生自三級胺氧化物的纖維素成形物體性質的方法

本發明是有關分子量在 5×10^3 至 1×10^7 的直鏈式合成聚合物的使用，以改良衍生自纖維的三級胺氧化物溶液的纖維素成形物體的強度，減少其原纖維化及調整其吸水性。該直鏈式合成聚合物最好是聚烯烴，聚烯烴基二醇，或聚丙烯酸鹽或聚四丙烯酸鹽或它和另一單體的共聚物。

英文發明摘要（發明之名稱：

A process for improving the properties of a cellulose shaped body derived from a tertiary amine oxide by use of a linear synthetic polymer

The present invention relates to the use of a linear synthetic polymer having a molecular weight of from $5 \cdot 10^3$ to $1 \cdot 10^7$ to improve the strength, to reduce the fibrillation tendency and to regulate the water absorption properties of a cellulose shaped body, derived from a dissolution of cellulose in a tertiary amine oxide. The linear synthetic polymer may be a polyalkylene, a polyalkylene glycol or a polyacrylate or polymetacrylate or its copolymers with other monomers.

六、申請專利範圍

1. 一種改善纖維素成形物體的強度及伸縮性並減少其原纖維化及調整其吸水性質的方法，其係使用具有分子量在 5×10^3 至 1×10^7 的直鏈式合成聚合物，其中該經改良之纖維素成形物體的獲得是藉由將纖維素和合成聚合物在 70°C 至 130°C 之溫度下溶解在三級胺氧化物中，並在基於三級胺之份量下而選擇性地包含高至 20% 的水，且形成溶解的成形物體並且在至少沖洗一次以除去三級胺氧化物的浴中凝固該成形物體。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中直鏈式合成聚合物是分子量在 1×10^4 至 1×10^6 的聚烯烴。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中聚烯烴是分子量在 5×10^4 至 2×10^5 的聚乙烯。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中直鏈式合成聚合物是分子量在 1×10^4 至 5×10^5 的聚烷二醇。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其聚烷二醇具有分子量在 3×10^4 至 2×10^5 。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中直鏈式合成聚合物是具有分子量在 1×10^4 至 1×10^6 的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯，或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和另一單體的共聚物。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中的共聚物是介於丙烯酸與丙烯醯胺的共聚物。

8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之方法，其中

六、申請專利範圍

1. 一種改善纖維素成形物體的強度及伸縮性並減少其原纖維化及調整其吸水性質的方法，其係使用具有分子量在 5×10^3 至 1×10^7 的直鏈式合成聚合物，其中該經改良之纖維素成形物體的獲得是藉由將纖維素和合成聚合物在 70°C 至 130°C 之溫度下溶解在三級胺氧化物中，並在基於三級胺之份量下而選擇性地包含高至 20% 的水，且形成溶解的成形物體並且在至少沖洗一次以除去三級胺氧化物的浴中凝固該成形物體。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中直鏈式合成聚合物是分子量在 1×10^4 至 1×10^6 的聚烯烴。

3. 如申請專利範圍第 2 項之方法，其中聚烯烴是分子量在 5×10^4 至 2×10^5 的聚乙烯。

4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中直鏈式合成聚合物是分子量在 1×10^4 至 5×10^5 的聚烷二醇。

5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其聚烷二醇具有分子量在 3×10^4 至 2×10^5 。

6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中直鏈式合成聚合物是具有分子量在 1×10^4 至 1×10^6 的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯，或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和另一單體的共聚物。

7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中的共聚物是介於丙烯酸與丙烯醯胺的共聚物。

8. 如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之方法，其中

六、申請專利範圍

的三級胺氧化物是 N-甲基嗎啉-N-氧化物(NMMO)。

9. 一種衍生自纖維溶解在三級胺氧化物的纖維素成形物體，其特徵在於，它包含 a)一纖維素和 b)基於纖維素的重量之下 0.2%-20% 重量比的纖維素成形物體，其選擇自分子量在 5×10^3 至 1×10^7 的聚烯烴；分子量在 3×10^4 至 2×10^5 的聚烷二醇；分子量在 5×10^3 至 1×10^7 的聚丙烯酸酯或聚甲基丙烯酸酯，或丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯和另一單體的共聚物等所組成之族群中。

10. 如申請專利範圍第 9 項之纖維素成形物體，其中該直鏈式合成聚合物是分子量在 5×10^4 至 2×10^5 的聚乙烯。

11. 如申請專利範圍第 9 項之纖維素成形物體，其中該直鏈式合成聚合物是丙烯酸與丙烯醯胺的共聚物，該共聚物分子量在 4×10^4 至 5×10^5 。

12. 如申請專利範圍第 9 項之纖維素成形物體，其中該合成聚合物是聚乙二醇。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線