

申請日期： 88-08-16	案號： 88113963
類別： D-11, 462, K-1, 462	

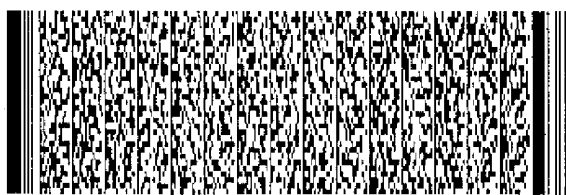
(以上各欄由本局填註)

公告本

## 發明專利說明書

426759

一、 發明名稱	中文	製造纖維素懸浮物之方法
	英文	PROCESS FOR PRODUCING A CELLULOSE SUSPENSION
二、 發明人	姓名 (中文)	1. 伍威 金德 2. 里歐 卡格洛斯基 3. 馬克 布萊齊
	姓名 (英文)	1. UWE KIND 2. LEO KAGALOWSKI 3. MARCO BLECH
	國籍	1. 德國 2. 德國 3. 德國
	住、居所	1. 德國羅德斯特市凱斯坦尼路37號 2. 德國法蘭克福市爾榭梅爾街4號 3. 德國梅因茲市葛徠希斯路31號
三、 申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 德商阿瑟魯休華茲公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. ALCERU SCHWARZA GMBH
	國籍	1. 德國
	住、居所 (事務所)	1. 德國羅德斯特市貝斯奇街103號
	代表人 姓名 (中文)	1. 克勞思 哈特曼 2. 拉福-伍威 鮑爾
	代表人 姓名 (英文)	1. KLAUS HARTMANN 2. RALF-UWE BAUER



本案已向

國(地區)申請專利

申請日期

案號

主張優先權

德國 DE

1998/08/17 19837210.8

有

有關微生物已寄存於

寄存日期

寄存號碼

無



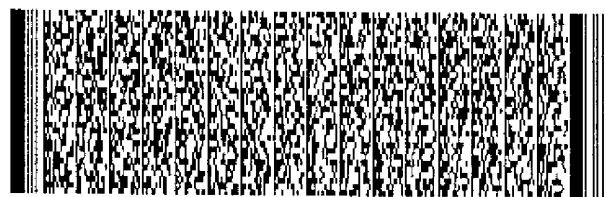
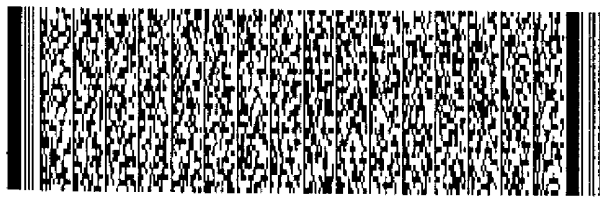
## 五、發明說明 (1)

此發明係關於一種方法，其可連續製造於含水N-甲基嗎啉N-氧化物中之纖維素懸浮物。此懸浮物可加熱轉變為纖維素溶液，該溶液可藉由成型及再生等方式，加工成為模製纖維素產品如纖維、細絲及壓片。

目前已知一種製造於含水N-甲基嗎啉N-氧化物內之纖維素懸浮物的方法，即直接混合壓碎之纖維素及含水N-甲基嗎啉N-氧化物NMMO。根據WO 96/33221，纖維素係與含水NMMO(此含水NMMO中包含質量比約75%之NMMO)在以其作為環狀層充填物之混合器中予以混合。將如此形成之懸浮物於另一filmtruder中轉換成溶液。該種帶有環狀層充填的混合器缺點之一為只有壓碎、充分乾燥的纖維素可以使用。然若纖維素含水(例如導因於前製過程)，則混合器中層狀之形戶及其與另外加入的NMMO溶液間之混合，都將變得極為困難-特別是因層狀混合器的剪切區有限。當懸浮物以層狀傳輸時，基於其裝置截面之產量將極低。

不連續製造含水氧化胺中纖維素懸浮物的方法係由WO 94/28217而知。藉由該方法，將壓碎之纖維素及氧化胺溶液於一水平混合室中以具輻射狀攪拌元件的旋轉片加以混合。每次充填之期間特定為21分鐘。因為鑑於必須連續進料於後續的溶解器中而須操作兩個如是之混合室，故使用該方法並無益處。甚者，完全地將混合室的充填物去除將會有困難。

本發明之目的，係提供一種可連續製造於含水N-甲基嗎啉N-氧化物中之纖維素懸浮物之方法，而無上述之缺點。

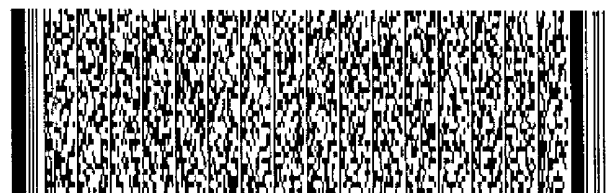
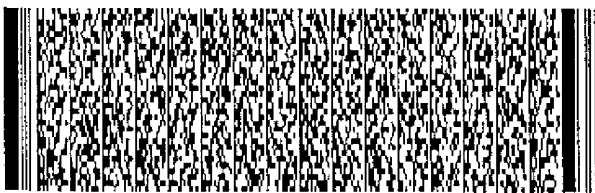


## 五、發明說明 (2)

該方法應可使用含水或乾燥之纖維素，並將所充填之纖維素的粒子大小及／或其水含量之變異予以等化，以使具有穩定濃度的纖維素溶液能於後續的溶解步驟中形成。本發明進一步的目的為提供一種連續的方法，其可提高基於裝置截面之懸浮物體積的產量。最後，此發明之目的亦在於提供一種可連續製造纖維素懸浮物之方法，該懸浮物可直接、連續地轉換至溶解步驟，以形成一可進行壓出之溶液。至於本發明之其他優點可由下面說明書之內容得知。

利用說明書一開始時所特定之該方法，本發明即可藉由下述步驟達成前述目的：(a)在不存在N-甲基嗎啉N-氧化物的情況下，傳輸纖維素通過第一剪切區，並伴以均質化過程，且(b)於添加適當量之含水N-甲基嗎啉N-氧化物後，傳輸已均質化的纖維素經過第二剪切區，該適當量須能使其於混合後形成一懸浮物，其N-甲基嗎啉N-氧化物在液相中之含量係介於70~80%之質量比範圍內；如此，纖維素及懸浮物皆將可實質上完全地覆蓋於剪切區中能供傳輸之用的截面上。

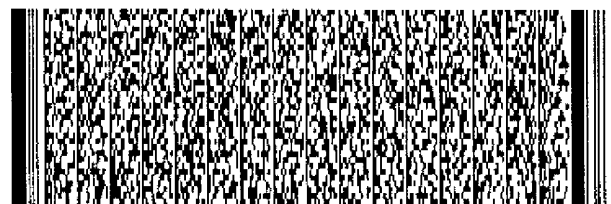
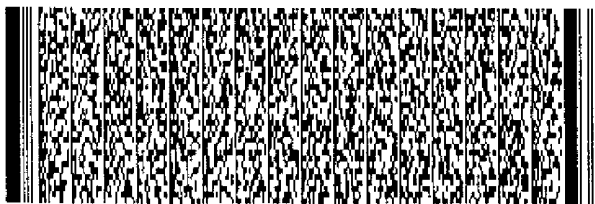
根據本發明，所導入之纖維素首先將於步驟(a)被均質化，而其均質化之對象係纖維素之粒子大小及／或水含量此意謂這些數值之局部及暫時性變異將會消失，如此，即可避免在後續步驟所形成溶液中纖維素濃度之波動以及纖維素部分的不完全溶解現象。步驟(b)中NMMO之添加量及其水含量，係根據已裝填纖維素之量及其可能之含水量加以調整，以使所形成懸浮物液相中之NMMO含量，能介於前



## 五、發明說明 (3)

述四標範圍內，亦即介於70~80%之質量比範圍間。舉例來說，若欲將一乾燥纖維素導入步驟(a)，則步驟(b)中所導入之NMMO溶液濃度即可在前述特定範圍內；若是導入含水之纖維素於步驟(a)，則在步驟(b)中需要導入一更濃的NMMO溶液，其濃度係視欲製造溶液中之纖維素濃度而定。於選擇水合纖維素和NMMO溶液之適當量及濃度時，可在纖維素/NMMO/H<sub>2</sub>O的三元圖的幫助下輕鬆決定。此懸浮物可直接進料於形成均質纖維素溶液之步驟中。不同的方法變體皆可用於溶解，其中一適合方法於DE 44 41 468中有詳細說明。但不同於此方法係將懸浮物以環狀層的形狀傳輸，本發明之方法則是充分利用可藉以傳輸之全體開放斷面，以致於每單位時間與裝置截面積中能有最大值之懸浮物體積通過。此外，該利用環狀層之方法所具之高軸速於本發明方法中並非必須。藉由本發明理念下之「全部覆蓋」，將可理解到：與上述利用環狀層之方法不同，本發明方法中並無連續的蒸氣或氣相存在於纖維素進料口與所形成懸浮物出口之間的區域。然而單一的氣體或蒸氣泡還是可以存在傳輸團塊中。利用本發明方法於最終之纖維素懸浮物中所達成之更為一致的分布，將可促進纖維素粒子在溶解步驟中能完全地溶解。

根據本發明方法之較佳具體實施態樣，兩個剪切區中的剪切與傳輸動作係由若干軸桿所完成，該軸桿沿著傳輸的方向排列，且裝備有剪切與傳輸的元件。兩個剪切區的剪切及傳輸元件的結構相同。從第一到第二剪切區的過渡只由

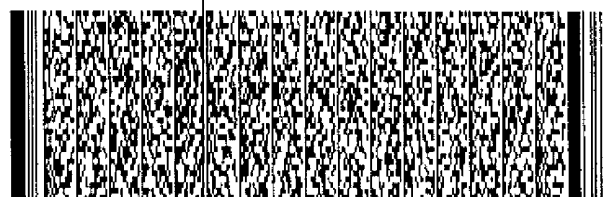
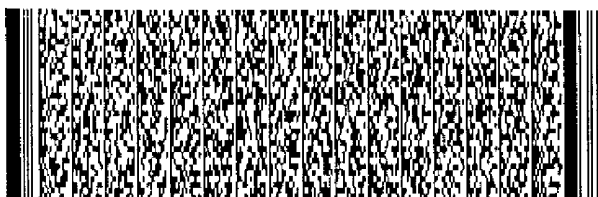


## 五、發明說明 (4)

加入NMMO溶液之處決定，此處只需沿軸心方向移動即可替換。一般而言，第一剪切區較第二區短。舉例來說，其長度比可為1:2。剪切動作可以軸桿的不同速度來達成。目前已發現纖維素在溶解步驟中的溶解將可因為之前在NMMO不存在的情況下先行均質化而達到改善的效果。一般來說剪切及傳輸動作係由二到七個分別具有剪切及傳輸元件的軸桿提供。

根據本發明方法的一種具體實施態樣，係將水含量範圍質量比為20~80%之纖維素導入步驟(a)。此位於入口之纖維素，尤其當含變動之水含量時，將藉由步驟(a)針對其水含量方面而等化之。由於所形成之懸浮物中NMMO含量應在特定之目標範圍內，因此必須將纖維素的水含量對NMMO溶液中水含量作相應地反向調整。通常步驟(b)中係使用一自枯竭沉澱浴再加工過的再生溶液，而此種自沉澱池進行再生的方式恰可形成所需濃度之NMMO濃縮物。經由步驟(a)、(b)中的剪切動作，亦可達成使纖維素粒子減小尺寸及均質化之目的，此為傳統利用環狀層運轉的混合器所辦不到的。

另一具體實施態樣，係將實質上乾燥的纖維素導入步驟(a)。此態樣之步驟(a)中亦包括，經由等化粒子大小所進行的均質化程序。此程序將於後續步驟(b)中繼續實施。下列情況也建議同時導入乾燥於含水纖維素：亦即若後者水含量高達例如60~80%，致使懸浮物液相中NMMO含量的目標範圍無法因步驟(b)中加入NMMO單水合物而達成時。因



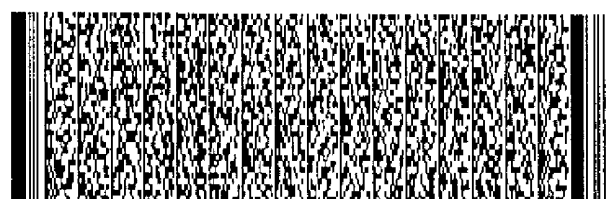
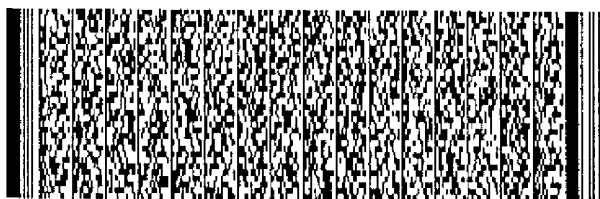
## 五、發明說明 (5)

為其尺寸將隨著因剪切程序而減小，故不須再對纖維素進行預先之輾碎或壓碎步驟。

根據本發明方法之較佳具體實施態樣，係將具有 NMMO/H<sub>2</sub>O 莫耳比範圍介於 1:1 至 1:2.2 的含水 NMMO 導入步驟 (b)。一般所使用之最濃的 NMMO，亦即 NMMO 單水合物，係與含水纖維素一同使用，而該纖維素已先與水一起攪打及／或經酵素或加熱前製過。撇開等化粒子大小不談，使用乾燥纖維素另外可獲得水含量等化之結果，因此其後續與氧化胺的混合步驟將更容易進行。

步驟 (a) 和 (b) 適於在介於 75~100 °C 間之溫度範圍內進行。在這些溫度之下，將不易發生纖維素的降解與氧化胺的分解作用。另一方面來說，均質化及均勻混合濕潤纖維素與 NMMO 濃縮物的步驟，亦將因該等高溫而加強。溫的懸浮物可於接續步驟中，因為壓力降低下水份蒸發而轉變為溶液，而無實質上溫度的改變。

根據本發明方法之較佳具體實施態樣，步驟 (a) 與 (b) 皆與一連續通路中完成。步驟 (b) 終了時的懸浮物則連續地抽取並將之進料於溶解步驟。將於入口處導入的可能含水纖維素連續地輸送通過剪切的裝置，含水 NMMO 在第一步驟 (a) 的傳輸段之後加入，而連續的傳輸段則形成了步驟 (b)。當本發明之方法連續運作時，所形成之懸浮物可直接進料於連續的溶解步驟，而不須經由一中介的緩衝槽。一般而言，人於操作步驟 (a) 與 (b) 的全部停留時間將介於 5 至 60 分鐘之範圍。而較合宜之停留時間約為 20 至 30 分



## 五、發明說明(6)

鐘。

添加物如安定劑等，可於傳輸物質內加入。於進行均質化、混合和溶解之過程中，這些添加物亦需均勻一致地分布在懸浮物或濃液中。

現在，將更詳細地解釋本發明，並以圖式及實例幫助說明。

圖式中所示為一可用於實施本發明方法之設備，其具有一接續裝置藉以形成溶液。第一個雙軸裝置1係經由進料斗2以充填預先壓榨到水分含量為50%質量比的纖維素，此纖維素來自於酵素前製設備。許多具剪切及傳輸元件之軸桿配置於裝置1，其中二軸：軸桿3與4顯示於圖式中。在涵蓋前三分之一全長(包括兩個剪切區)的第一剪切區中，軸桿係為剪切所充填之纖維素而配置。在裝置長度之約1/3後方有一用於進料含水NMMO之進料開口5裝設於圓柱形蔽室中。空氣則伴隨著一些水蒸氣經由管線6被抽出。裝置的下游端與多軸溶解器8以一接管連接，此溶解器係作為溶解站。懸浮物輸送至出口連結9，並同時以軸上的結構部分對纖維素進行剪切及溶解。溶解器8經由連結10而維持在減壓下，藉以將水從懸浮物中蒸發並自溶解器8中抽出。裝置1與8備供有加熱套(未顯示)，以使其可分別維持所欲混合溫度及溶解溫度。

#### 實例1

10公斤松木亞硫酸鹽紙漿atro(Cuoxam DP 465； $\alpha$ -纖維素含量大於95%)於一製漿器中以浴比1:20、利用軟水攪

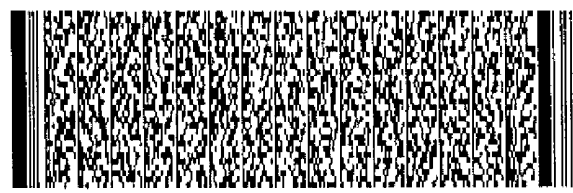
## 五、發明說明 (7)

打及均質化。此懸浮物以濃漿幫浦唧入紙漿桶內，稀釋至紙漿密度為10克/升，且與一(以纖維素為基準)質量比為0.1%之酵素於50℃的溫度下混合。在2小時的加工時間後，將纖維素於一濕fleeze設備上擰擠，由此獲得一固體含量為50%之紙漿fleeze。以158克/分的速度將紙漿fleeze取道一進料斗給入具有兩區域之雙軸裝置中。纖維素與水之混合物在90℃下於雙軸裝置的第一區中進行均質化。以537克/分的速度將N-甲基嗎啉N-氧化物單水合物，經由一加熱之進料線，於雙軸裝置的第二區加入均質化混合物中。在其後之剪切區中，將此纖維素/水之懸浮物與NMMO單水合物均勻一致地混合。最後形成一含有81.6% NMMO單水合物之漿汁。在後續之蒸發步驟中，將此漿汁轉變為含有13.6%纖維素之濃液(紡絲溶液)。

濃液品質之評估以具備評估及製圖裝置(JVC的攝影機及印表機)之顯微鏡(Firm Hund H500 WZ)達成。濃液樣本內未溶解之纖維素粒子數目以每平方公分計算。所用之品質分類如下：

每平方公分內所具 未溶解之纖維素粒子	級數
0至5	1
6至10	2
11至15	3
>15	無可紡性

本實例中的濃液每平方公分含有5個未溶解粒子。雖如



## 五、發明說明 (8)

此，該溶液於過濾後仍適於依乾-濕紡程序進行纖維、細絲或壓片之製造。

實例2

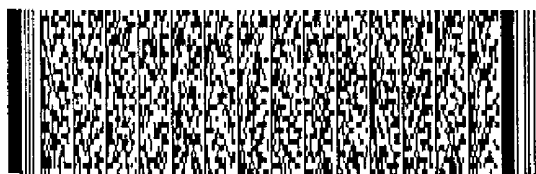
製造一種與實例1相當之濃液。透過一均質器，該漿汁在進入蒸發步驟前被榨壓十次。

當於顯微鏡下評估濃液品質時，可觀察到不含任何纖維素粒子之光學上純淨之溶液(每平方公分中具0個未溶解纖維素粒子)。

實例3

將1.5公斤松木亞硫酸鹽紙漿(Cuoxam DP 780； $\alpha$ -纖維素含量質量比=91%)與7.5公斤水於一高壓閥中加熱三小時直到129°C。然後以離心法將該纖維素從水中分離，藉此獲得固含量為70%之紙漿團。以158克/公斤之速度導入該漿團於實例1中使用的設備，然而此處係以800克/分的速度於第二區NMMO加入單水合物。最後獲得一含有83.5% NMMO單水合物之漿汁，且於後續蒸發步驟中獲得一纖維素含量質量比為12.1%之濃度。

於顯微鏡下評估溶液品質時，每一平方公分只觀察到3個未溶解纖維素粒子。

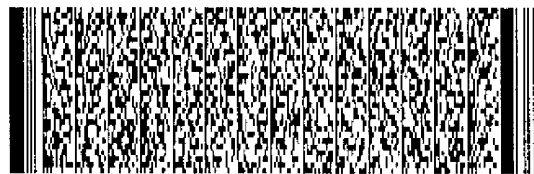
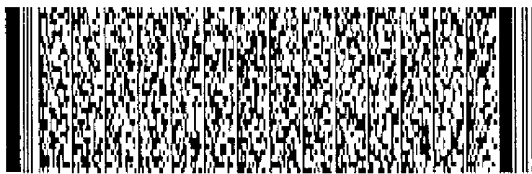


## 四、中文發明摘要 (發明之名稱：製造纖維素懸浮物之方法)

本發明提供一種方法，可連續製造於含水 N-甲基嗎啉 N-氧化物中的纖維素懸浮物。其特徵為(a)在不存在 N-甲基嗎啉 N-氧化物的情況下，傳輸纖維素通過第一剪切區，並伴以均質化過程，且(b)於添加適當量之含水 N-甲基嗎啉 N-氧化物後，傳輸已均質化的纖維素經過第二剪切區，該適當量須能使其於混合後形成一懸浮物，其 N-甲基嗎啉 N-氧化物在液相中之含量係介於 70~80% 之質量比範圍內；如此，纖維素及懸浮物皆將可實質上完全地覆蓋於剪切區中能供傳輸之用的截面上。

## 英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR PRODUCING A CELLULOSE SUSPENSION)

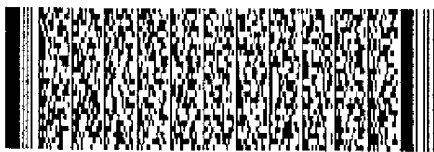
Process for continuously producing a suspension of cellulose in aqueous N-methylmorpholine N-oxide, characterized by (a) conveying the cellulose in absence of N-methylmorpholine N-oxide with homogenization through a first shearing zone and (b) conveying the homogenized cellulose through a second shearing zone after adding so much aqueous N-methylmorpholine N-oxide that after mixing, a suspension with an N-methylmorpholine N-oxide content in the liquid phase in the range



四、中文發明摘要 (發明之名稱：製造纖維素懸浮物之方法)

英文發明摘要 (發明之名稱：PROCESS FOR PRODUCING A CELLULOSE SUSPENSION)

from 70 to 80% by mass is formed, the cellulose and the suspension, respectively, covering the cross section available for conveying in the shearing zone substantially completely.



## 六、申請專利範圍

1. 一種連續製造於含水N-甲基嗎啉的N-氧化物中之纖維素懸浮物的方法，其特徵為

(a) 在不存在N-甲基嗎啉N-氧化物的情況下，傳輸纖維素通過第一剪切區，並伴隨均質化過程；及

(b) 於添加適當量含水N-甲基嗎啉N-氧化物後，傳輸已均質化的纖維素經過第二剪切區，該適當量須能使其於混合後形成一懸浮物，其N-甲基嗎啉N-氧化物在液相中之含量係介於70~80%之質量比範圍內；

如此，纖維素及懸浮物皆將可實質上完全地覆蓋於剪切區中能供傳輸之用的截面上。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其特徵在於兩個剪切區中的剪切及傳輸步驟均由若干沿傳輸方向配置的軸桿來完成，該軸桿並配備有剪切及傳輸元件。

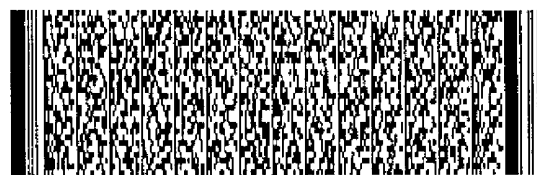
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其特徵在於係用提供二至七支軸桿以進行剪切及傳輸。

4. 根據申請專利範圍第1，2或3項中任一項之方法，其特徵在於係導入水含量介於20~80%質量比範圍之纖維素於步驟(a)中。

5. 根據申請專利範圍第1，2或3項中任一項之方法，其特徵在於係導入實質上乾燥之纖維素於步驟(a)中。

6. 根據申請專利範圍第1，2或3項中任一項之方法，其特徵在於係將NMMO/H<sub>2</sub>O莫耳比範圍介於1:1至1:2.2間之含水N-甲基嗎啉N-氧化物導入步驟(b)中。

7. 根據申請專利範圍第1，2或3項中任一項之方法，其



## 六、申請專利範圍

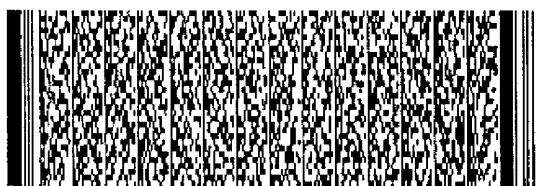
特徵為纖維素在導入步驟(a)前，先與水一同攪打及／或經酵素或溼熱前製過。

8. 根據申請專利範圍第1, 2或3項中任一項之方法，其特徵為步驟(a)和(b)係於介於75~100℃之溫度範圍下進行。

9. 根據申請專利範圍第1, 2或3項中任一項之方法，其特徵為步驟(a)與(b)皆於一連續通路中完成，且連續地將該懸浮物自步驟(b)中抽取並將之進料於溶解步驟中。

10. 根據申請專利範圍第1, 2或3項中任一項之方法，其特徵為操作步驟(a)與(b)的全部停留時間係介於5至60分鐘的範圍內。

11. 根據申請專利範圍第1, 2或3項中任一項之方法，其特徵為加入添加物於所傳輸物質內。



圖式

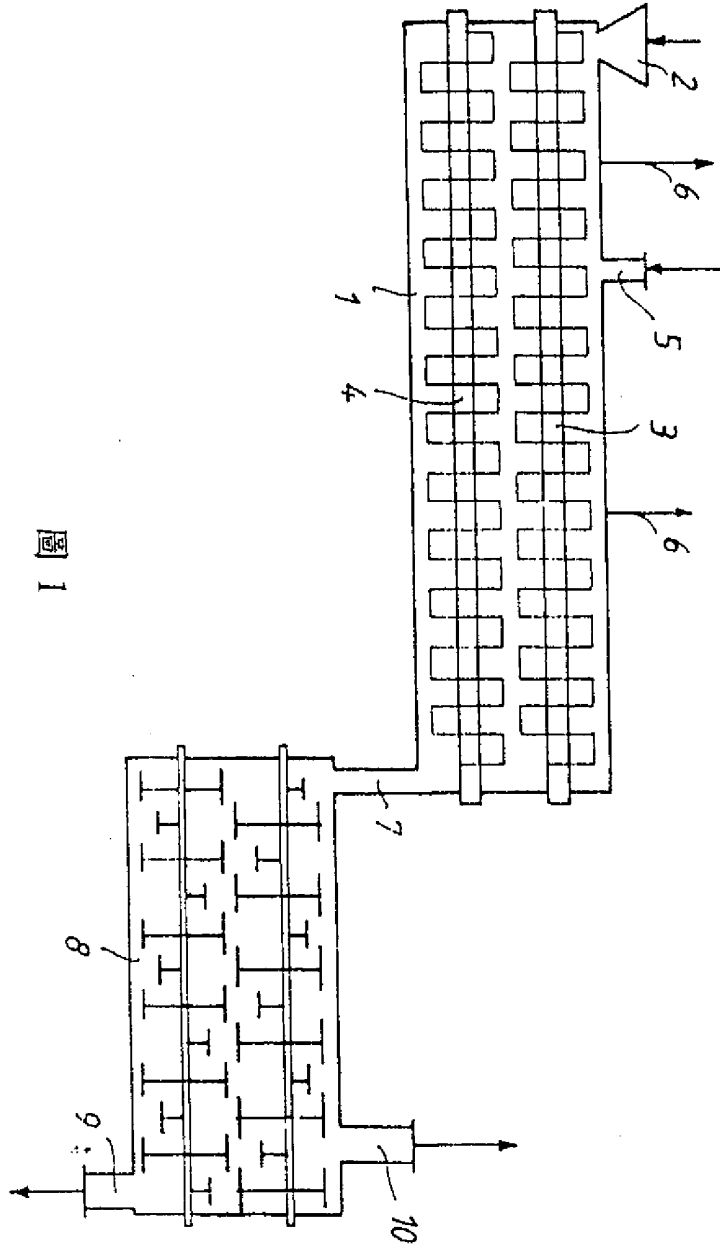


圖 1