



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95190846.4

[45]授权公告日 1998年11月11日

[11] 授权公告号 CN 1040673C

[22]申请日 95.6.26 [24]颁证日 98.7.24

[21]申请号 95190846.4

[30]优先权

[32]94.9.5 [33]AT[31]A1698 / 94

[73]专利权人 连津格股份公司

地址 奥地利连津格

[72]发明人 H·菲尔勾 D·埃钦格 M·艾布尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

[56]参考文献

CN89106762 1990.6.16 D01F

审查员

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 纤维素模制体的生产方法

[57]摘要

生产纤维素模制体, 尤其纤维素纤维的方法, 其中包括下列步骤: 将含纤维素的材料加入到叔胺氧化物的水溶液中, 使之处于悬浮液中, 通过强烈混合并应用高温和减压脱除水分, 直至形成纤维素溶液, 用模制设备, 尤其喷丝板对该溶液进行模制加工, 将模制物引入沉淀浴使溶解的纤维素沉淀出来, 其条件是溶解的纤维素主要由撕碎的废纸、弄碎的含废纤维素的织物和/或用机械和/或化学方法弄碎的经煮解的一年生植物。

权利要求书

1、一种生产纤维素模制体的方法，该方法包括下列步骤的结合：

一将含有纤维素的材料加入到叔胺氧化物的水溶液中，以便使该含纤维素的材料悬浮，

一将该悬浮液强烈混合，升温、并降压，从而除去该悬浮液中的水份，直至生成纤维素溶液为止，和

一采用模制设备，特别是喷丝板对该溶液进行模制加工，将模制物引入到沉淀浴中使溶解的纤维素沉淀出来，

其特征在于使用的含纤维素的材料，基本上是撕碎的废纸，切碎的含纤维素的纤维制品和/或粉碎的，用机械和/或化学方法破碎的一年生植物。

2、按照权利要求1的方法，其特征在于用于生产所述悬浮液的所述水溶液含有60—72%（质量）的所述叔胺氧化物。

3、按照权利要求1的方法，其特征在于另外还用高级化学浆粕作为所述纤维素材料。

4、按照权利要求2的方法，其特征在于用N—氧化—N—甲基吗啉作为所述叔胺氧化物。

5、按照权利要求1—4中任何一项的方法，其特征在于采用下列步骤制备溶液：

一将悬浮液连续地加入到一个可进行抽真空和加热的容器中，

一用机械方法将所加入的悬浮液展开成层或膜的形式，形成两个

说明书

纤维素模制体的生产方法

本发明涉及纤维素模制体的生产方法。

近年来报导了许多作为粘胶工艺的替代方法，在该方法中纤维素不经衍生而溶解在有机溶剂、有机溶剂和无机盐的组合物，或盐的水溶液中。国际人造丝及合成纤维标准局(BISFA)给这种由这类溶液制得纤维素纤维起了一个属名称为 Lyocell。BISFA 把通过有机溶剂的纺丝工艺制得的纤维素纤维定义为 Lyocell。所谓“有机溶剂”，BISFA 的解释是有机化学品和水的混合物。“溶剂纺丝”是指不经过衍生而进行纺丝。

然而，迄今为止，只有一种生产Lyocell型纤维素纤维的方法实现了工业规模的生产。在该方法中，用N-氧化-N-甲基吗啉(NMMO)作为溶剂。为便于叙述本说明书，用缩写词“NMMO”表示“叔胺氧化物”，NMMO还表示N-氧化-N-甲基吗啉，这是现今优选使用的。

长期以来就已知道叔胺氧化物可作为纤维素的替代溶剂。例如从US-PS 2, 179, 181 知道，叔胺氧化物能溶解高级化学浆粕，而无需经过衍生，并且知道通过沉淀可从这类溶液制得纤维素模制体，如纤维等。在US-PS 3,447,939、3,447,956 和 3,508,941中叙述了制备纤维素溶液的其它一些方法，其中优选使用环状胺氧化物作为

溶剂。在所有这些方法中，纤维素都是在高温下进行物理溶解的。

当该溶液在双螺杆挤压机中或在搅拌釜中制备时，为了使溶解过程能以足够快的速度进行，必须将浆粕进行预活化（参阅“Das Papier”，第12版，第784-788页）。作为预活化步骤，人们提出了碱纤维素的形成与再生，或浆粕的水热处理方法。

按照DD-A-226 573的方法，溶液也是在挤压机中制备的，在制备溶液之前也要将纤维素进行预活化。所述DD-A从含有NMMO的纤维素悬浮液开始，首先在搅拌釜中将其均化。然后通过离心或压榨使物料浓度增加到12.5%（质量），接着将该悬浮液干燥至水含量为10-15%（质量）（以NMMO为基准），并使其在带有脱气段、温度为75-120℃的挤压中转化成澄清溶液。

在本申请人的EP-A-0 356 419中，描述了一种在所谓的Filmtruder（一种挤膜机）中进行的方法，其中经撕碎的高级纸浆在叔胺氧化物水溶液中的悬浮液沿着一个被加热的表面输送，并展开成薄层，然后使该薄层表面减压。随着该悬浮液沿着加热表面被输送，水就蒸发，因而纤维素可以溶解，所以从这种Filmtruder中可以得到一种可以纺丝的纤维素溶液。

上述所有方法都采用从例如山毛榉或云杉木制得的高级化学浆粕为原料。而有关可替代的含纤维素材料的使用在本技术中几乎还不知晓。

从WO 86/05526中知道木素纤维素材料可用NMMO工艺进行处理。为了进行这种处理，文章建议采用较强的腐蚀条件。例如首先将杨木进行特殊的水解处理，然后把由此得到的固体产物在室温下与含水量为13.5%的NMMO混合。所用的NMMO是NMMO的一水合物，在室温下为固

体（熔点 $>70^{\circ}\text{C}$ ）。将该固体混合物均化，加热至 130°C ，使之熔融，从而使水解后的木材溶解。

在“Holzforschung”，42,21-27页（1988）中，也报导说，木素纤维素材料可溶于NMMO在二甲基亚砜的溶液中。所用的NMMO不是一种水溶液，但水含量为15%，也差不多相当于一水合物。

理想的是使用较小腐蚀性的条件来生产纤维素溶液，或者避免完全熔融过程，因为从文献可知，纤维素和NMMO在高温下会发生降解，而降解产物则会损坏Lyocell纤维的物理参数，如强度和伸长率。

本发明的目的是提供一种生产纤维素模制体，尤其Lyocell纤维的方法，本方法采用的是替代浆粕材料，即不是从针叶树和落叶树得到的纤维素，并且在尽可能最小的腐蚀条件下进行溶液的制备。较好是避免使固体混合物熔融。

本发明生产纤维素模制体，尤其纤维素纤维的方法的特征是下列步骤的结合：

一将含有纤维素的材料加入到叔胺氧化物的水溶液中，以便使该含纤维素的材料悬浮，

一将该悬浮液强烈混合、升温、并降压，从而除去该悬浮液中的水份，直至生成纤维素溶液为止，和

一采用模制设备，特别是喷丝板对该溶液进行模制加工，将模制物引入到沉淀浴中使溶解的纤维素沉淀出来。

其条件是，作为含纤维素的材料，基本上使用撕碎的废纸、切碎的含纤维素的纤维制品和/或粉碎的，用机械和/或化学方法破碎的一年生植物。

一年生植物是指除针叶树和落叶树以外的所有含纤维素的材料。

正如已经知道的，在用粘胶工艺生产纤维素时一年生植物效果不好，或者根本没有效果。粘胶工艺采用针叶树和落叶树的纤维素作为原料。连同其它因素一起，下述的发现是本发明的基础：即上述在粘胶工艺中只能给出不好结果的替代浆粕可按Lyocell 工艺进行极好的加工。

用于制备悬浮液的含水溶液含有60-72%（质量）的叔胺氧化物。

本发明方法的一个较好具体实施方案在于使用额外的通常用于生产粘胶的高级化学浆粕。已经表明，通过加入高级浆粕，如山毛榉树纤维素，可以生产出比不加高级浆粕时生产的纤维高级的纤维。

本发明的方法最好采用N-氧化N-甲基吗啉来实施。

本发明方法的一个优选具体实施方案是采用下列步骤制备溶液：

一将替代浆粕材料的悬浮液连续地加入到一个可进行抽真空和加热的容器中，

一用机械方法将所加入的悬浮液展开成层或膜的形式，形成两个表面，

一使展开的悬浮液的一个表面与一个加热表面接触以便提供热量，

一沿着该加热表面输送展开的悬浮液，同时强烈混合该悬浮液，

一在沿加热表面输送时对与加热表面相反的第二个表面进行减压，使水蒸发，直至含纤维素的材料溶解为止，以及

一从该容器中连续移出溶液。

能用来实施本发明方法这一具体方案的一种合适的设备是Filmtruder。现已表明Filmtruder特别适于用来溶解替代浆粕。假定这是由于filmtruder中产生的高剪切力所致。

下列实例更详细地说明本发明的一个优选具体实施方案。

实例 1 (用过的织物)

将基本上由棉纤维构成的用过的织物用机械方法弄碎，无需进一步加工而将其悬浮于水含量为 40% (质量) 的 NMMO 的水溶液中，加热至 70℃，然后在实验室用的捏合机中用传统的方法在 90-105℃ 和减压下进行加工，以产生纤维素溶液。用过的织物的含量以这样的方式选择，使得过量的水蒸发后，能得到 10% (质量) 的纤维素浓度。

该纤维素溶液是可模塑的，且可纺成纤维素纤维。该纤维的参数列后面表中，该表也列出了由加工高级化学浆粕所得到的纤维的对比参数。

实例 2 (废纸)

用脱墨废纸代替用过的织物重复实例 1，并按 EP-A-0 356 419 所述方法用一台 Filmtruder 机对悬浮液进行加工，制成溶液。由这种该可模塑纤维素溶液纺制的纤维的某些参数列于下表中。

实例 3 (稻草浆粕)

用只含 75% α -纤维素的粉碎的稻草浆粕代替用过的织物重复实例 2。稻草浆粕是用传统方法按照预水解硫酸盐法将稻草打碎而制得的。由这种可模塑纤维素溶液纺制的纤维的某些参数列于下表中。

表

所用材料、	化学浆粕、	稻草浆粕、	废纸浆粕、	用过的织物
纤维强度				
干 (厘牛顿/特)	36	31	20	37
纤维伸长率				
干 (%)	11	10	10	10
纤维强度				
湿 (厘牛顿/特)	30	23	未测	32
纤维伸长率				
湿 (%)	13	13	未测	14

从表中数据可以看出由废纸、用过的织物和稻草等替代浆粕生产的纤维的纤维参数可以和由高级化学浆粕生产的纤维的参数比较。

此外，这些实例说明，为了加工替代浆粕，可以采用Lyocell工艺，该工艺对环境的污染实际上比粘胶工艺小得多，而利用替代浆粕又可解决另一个环境污染问题。