

公告本

293044

申請日期	85.3.26
案號	85103580
類別	201F%

A4
C4

293044

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明名稱	中文	製造纖維素形成物之方法
	英文	Process for manufacturing cellulose formed objects
二、發明人創作	姓名	1. 漢斯-喬治康諾 (Hans-Georg Connor) 2. 迪瑞克布德吉爾 (Dr. Derek Budgell)
	國籍	1.-2. 皆屬德國
三、申請人	住、居所	1. 德國爾蘭貝屈 D-63906 弗斯特維格 7 號 2. 德國爾蘭貝屈 D-63906 沙蘭德街 8 號
	姓名 (名稱)	艾克若諾貝爾股份有限公司 (Akzo Nobel N.V.)
三、申請人	國籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭阿漢 6824BM 維波維格 76 號
三、申請人	代表人姓名	1. 派特柯內利斯史卡爾維傑 (Pieter Cornelis Schalkwijk) 2. 剛特飛特 (Gunter Fett)

裝

訂

線

293044

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

德國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，有 無主張優先權

1994年12月15日 案號 P4444700.0

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

五、發明說明(1)

本發明是關於在第三胺之氧化胺及或有需要，水中的纖維素溶液，被用來形成纖維素形成物，其如纖維、絲、紗、膜、和形如平面或管狀的薄膜(membranes)，空心纖維薄膜等等之方法。

長久以來已知如何在第三胺的氧化胺和或需之水去溶解纖維素聚合物，進而從此等溶液，經過噴嘴工具的壓擠，形成各種物品，如纖維、絲、紗、膜和平薄膜、管薄膜和空心纖維薄膜等形狀的薄膜。採用N-甲基嗎啉-N-氧化物的方法顯得特別合適而經濟有利，因而致力開發這些方法。採用N-甲基嗎啉-N-氧化物的各種方法製造上述形成物，在下本發明稱之為NMMO方法，其主要內容包括：首先，由棉毛、化學木漿等等與水和NMMO產生懸浮液，繼之加熱去除一部份水使之轉變成溶液。

所得溶液經過濾後用噴嘴擠入凝固浴中，中間最好間以空氣，如此即可經由凝固而形成各種絲、膜或薄膜。這些形成物再經洗滌以除去殘存的第三胺氧化物。然後這些形成物可經過乾燥之後依習知方法處理、收捲。

習用製造纖維素形成物的方法，例如銅鈹法，尤其是黏膠絲法等，NMMO方法與之比較，在物理現象上有其特徵，這至少在理論上可以不發生化學反應，也沒有化學的副產物產生，否則必須加以化學處理使之回復原來的物質。所以NMMO方法基本上被視為符合環保要求的製造程序。再則真正的原始物質是重新生長的原料，而纖維素的最後產品是可由生物高度分解的。

五、發明說明(2)

然而特別是在經過長期連續操作，常常會有黏糊狀的沉降物生成，特別是在洗滌段，因此洗滌水變混濁，當其濺入用以保持洗滌區的裝具，這些地方就會生長霉、藻等。這種污染顯然是生物成長，不僅使場地外觀污穢，且會妨礙濾機、幫浦等機具。這些情形，凝固特別危險，因為會阻塞濾機。再者，這些污染會被夾帶入所製形成品，明顯而特別危險的是對薄膜而言，因為這類產品常被用於醫藥和食品技術，這方面須維持高度的清潔、衛生、無菌、無毒性物質。

因此生產場所要經常不辭辛勞保持清潔，這是非常耗費勞力的。所產形成物必須無菌，則又要不停消毒並檢核無缺點的品質。

所以依然需要一項消彌上述缺失的方法，使產品具備有價值的品質。

因此；本發明之目的即為提供上述方法，使不致發生藻、菌、霉之類的生成而能提供各種薄膜形成物。此外；主要可免除各種污染病菌，特別是病原性細菌之類。

本發明之另一目的在提供操作經濟而有效的方法，使凝固浴、洗滌水和溶劑易於有效回收。

上項目的符合製造纖維、紗、絲、膜和平面、管狀與空心纖維等薄膜之類成形物的製造方法所需。這些形成物是經由噴嘴壓擠纖維素在第三胺的胺氧化物所成的溶液，使擠出溶液沉入凝固浴中，再經洗滌而製得。所用胺氧化物特別是NMMO，及加或需之水。凝固浴液體和洗

五、發明說明()

滌水在需要時須予處理以回收第三胺的氧化胺。處理程序的特徵在於加入過氧化氫、過氧乙酸、臭氧或二氧化氯於凝固浴或洗滌水中。過氧化氫中最好添加一或多種殺菌劑，再加入一或數種穩定劑則更妥當。使用過氧化氫最有利之用量為對凝固浴或洗滌水在 25 至 10,000 ppm 之間，尤其以 50 至 500 ppm。

過氧乙酸之濃度對凝固液或洗滌水調節至 5 至 250 ppm 為佳。臭氧較佳用量為 0.05 至 5 ppm，二氧化氯則為 0.1 至 2 毫克 / 公升凝固浴或洗滌水。

上述物質可作為混合物加入，也可以變更使用，即如輪換使用。

例如過氧化氫可以與過氧乙酸混合配用。也可以對同一場所分別以不同管路把兩成分開加入，或者在彼此相距的場所加入。

再一有利程序則是過氧化氫被連續加入，而過氧乙酸、臭氧或二氧化氯則間斷加入。

上述物料的加入，也可以不連續進行而採用自動加料。

另一更佳程序，本發明中之凝固液及 / 或洗滌水被溢出以行回收第三胺的氧化胺，所餘過氧化氫、過氧乙酸、臭氧或二氧化氯則被分解。更好的是用觸媒分解法。

二氧化錳 (MnO_2) 特別適合作為觸媒，尤其對過氧化氫的分解。粉狀二氧化錳在本發明尤其適用。更有利的方式是將二氧化錳附於載體， SiO_2 基的載體為可用， Al_2O_3 基或 Al_2O_3 和 SiO_2 基都合適。有利的原因是二氧化錳

五、發明說明(4)

因此可以比液態處理有甚大的表面積，同時因載於較粗的 SiO_2 粒子上，使溶液流通不會發生大的壓力差，或無需過濾裝置以保持二氧化錳粉粒。

可行方法也可先作觸媒分解然後定量引出凝固浴及/或洗滌水經過離子交換器進一步調整。另一可行方法是把保有過氧化氫或過氧乙酸、臭氧或二氧化氯的凝固浴液或洗滌水導引先經離子交換器然後進行觸媒分解。

適合用供觸媒分解的材料，其他尚有鉑網、鍍鈀/鉑的活性碳、活性碳上的鈀、氧化鋁載體的鈀等，也可只用活性碳。

觸媒分解也可在再生洗滌水溶液或凝固浴液、或兩者的混合液時將之引過觸媒床並通過一個存有觸媒的管件而進行。這些溶液也可以被引入攪拌槽中與觸媒接觸。

除了觸媒分解之外，在本發明的格式之中，過氧化氫也可用酵素分解，例如觸媒酵素。

關於觸媒酵素，以自牛肝抽取者為宜，例如市售者如德國曼海母(Mannheim)的Boehringer公司產品編號0106836001。

此外，分解效應也可用輻射方法，例如使用紫外線。為進行本發明方法，通常是把過氧化氫溶入水中。也可用純品，例如純的水溶液而無特殊添加物。市售製品例如德國普爾拉赫(Pullach)的索爾未公司(Solvay Interrox GmbH)產品Dioxon104為可用。

美國費城Rohm and Haas 產品Bionet為市售之過氧化氫

五、發明說明(5)

和過氧乙酸混合物，非常適用。

本發明方法不僅有利於形成物的直接製造，例如無缺點的操作，尤其是在洗滌段，而且提供無菌或相當少受菌污染的產品。此方法並且正面影響隨形成物的實際製造程序之後的回收程序；或是兩種程序平行進行之時。在此情形，洗滌水被引出收回氧化胺，首先存於槽塔之中，歷經數週靜置可保澄清，然若未用本發明方法則在短時間後即變混濁，形成難以進一步處理的沉降物。因此本發明所用貯槽不須清理，貯槽所附容器本身和濾機的表面以及管路系統亦然。

由於所用物質大部份在分解時不生有害物質，回收步驟也在無礙於環境情況下操作。結合分解反應和離子交換器之利用，水和氧化胺的混合物得以收回而無問題，使所得氧化胺品質優良而可再用於製造程序之中。分離所得之水亦屬質優，可以再用作凝固浴液或洗滌水，或予棄去而無其他問題。

此方法可用於處理一般纖維素如棉毛、化學木漿與木質纖維素。對經各種方法製漿所得的各種纖維素也可適用。例如用亞硫酸鹽和硫酸鹽製漿，在高壓下的水蒸汽，木的處理是用爆炸式的膨脹方法（用水抽取爆開的木材：見聚合物通訊(Polymer Communication)1986，第27卷，六月，第171-2頁）。纖維素也可以用其他方法予以蒸煮、漂白、活化或予處理。各種纖維素，其已極傾向發生細菌或生成藻類者，亦可適用。

五、發明說明(6)

本發明方法不只在常溫可得無缺失的洗滌，且可在較高的溫度，例如70至90℃，進行洗滌操作。

在某些狀況下，以一或多種物質給料進入貯槽或中間槽作為凝固浴及/或洗滌區中此等物質之配料之外，特別當大量的凝固液和洗滌水積存之時，不論是儲供再處理或是連續作業，都是經由非常大容積的儲水塔引流而滯留相當長時間。

本方法當然也可能在上述較佳的濃縮範圍之外操作。例如可以在過氧化氫濃度低於25ppm，如10ppm，或10,000ppm，如25,000ppm時操作。

臭氧最利於閉合裝置中使用，例如凝固浴和洗滌區有封蓋存在，使操作人員所處活動場地的外部大氣和凝固浴上及洗滌區週遭氣氛之間，不會有互換情形發生，縱有者亦僅微不足道。再者，所用物質的適當濃度可經稍予試驗後依個別情形調節。

本發明將參照圖1於下述作更詳儘之說明。

由管路(1a)供入纖維素木漿，與N-甲基嗎啉-N-氧化物和水在(1)容器中生成14%的纈絲溶液。這些成分經互相混合並加熱除去若干水份，即可成為溶液。

此溶液被注入紡纈器(2)，在壓力下經過噴嘴小孔擠出，即成絲(2a)，由若干單絲所組成，在通過空氣過程之後到達水性凝固浴(3)，絲在其中進行凝固而大部份溶劑被萃出。新添之水或經回收程序(8)所得凝結物再度經由管路(8b)給入，凝固浴中以保持凝固浴的水平。

五、發明說明(7)

每兩小時經由管路(9a)加入35%過氧化氫溶液(Dioxon 104)至凝固浴中，其量以足維持凝固浴中含過氧化氫100 ppm為準。

已凝固的絲被導經包含數步驟(4a至4e)的洗滌區。洗滌是採對流原則，清水經由管路(8c)加入(4e)，(4e)用過的洗水則轉至(4d)使用。(4d)用過的水則流至(4c)，直至洗滌區(4a)之後，水中飽含N-甲基嗎啉-N-氧化物時則被導入貯槽(5)。經由管路(9b)，過氧化氫被連續加入，使(4e)所用洗水含過氧化氫濃度達100 ppm。繼之絲被送往後處理，如乾燥、收捲等等。洗水溫度達75℃，貯槽溫度定為35℃，貯槽中物被送至濾機(6)，而後又至離子交換器(7)，再送回溶劑回收程序(8)。觸媒5解(圖中未示)在離子交換器(7)之前實施。二氧化錳在SiO₂載體上作為觸媒。

凝固浴或洗滌水的回收程序是藉水的蒸發和冷凝進行。管路(8a)用於輸送回收水供再利用。經由管路(9c)過氧化氫被加給至槽(5)作為貯存容器或儲水塔。

上述程序所用裝置可以三班操作數日而後作一清理。倘若所施操作照上述條件，但不依本發明加入過氧化氫，則所用裝置於每一工作天必須清理三次，例如8小時一班中至少清理一次，在每班之初或結束時施行，此時裝具必須停機。

本發明方法特別令人驚異之處，在於能控制生產程序中所有不望發生的藻、菌、黏泥之類的沉降物不再出現

五、發明說明(8)

，而所得形成物大部份無不望有之組成。這對薄膜的生成尤其有利，因為薄膜對清潔的要求極高。

本方法的運作就環境而言非常容易，因為幾乎沒有廢物產生。

操作也非常經濟，因為只需非常少數的過氧化氫、臭氧、過氧乙酸或二氧化氯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

圖 1 為本發明方法之示意圖且參考編碼代表如下意義：

- 1 溶液容器
- 1a 管路
- 2 紡螺器
- 2a 絲
- 3 水性凝固浴
- 4a至4f 包含數個步驟的洗滌區
- 5 貯槽
- 6 濾機
- 7 離子交換器
- 8 回收程序
- 8a至8c 管路
- 9a至9c 管路

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 製造纖維素形成物之方法)

一項製造諸如纖維、絲、紗、膜和形如平面薄膜、管狀薄膜、及空心纖維薄膜之類的形成物的方法，其係使纖維素溶液經由噴嘴被擠壓入第三胺的氧化胺及或需之水所成之凝固液中而成形成物，其中特別是用N-甲基嗎啉-N-氧化物和水。凝固溶液和洗滌用水必要時被處理以回收第三胺的氧化胺；此方法之特徵在於用過氧化氫、過氧乙酸、臭氧或二氧化氯加於凝固浴及/或洗滌水中，這些物質最好能在水和溶劑被收回之前被觸媒或酵素分解者。

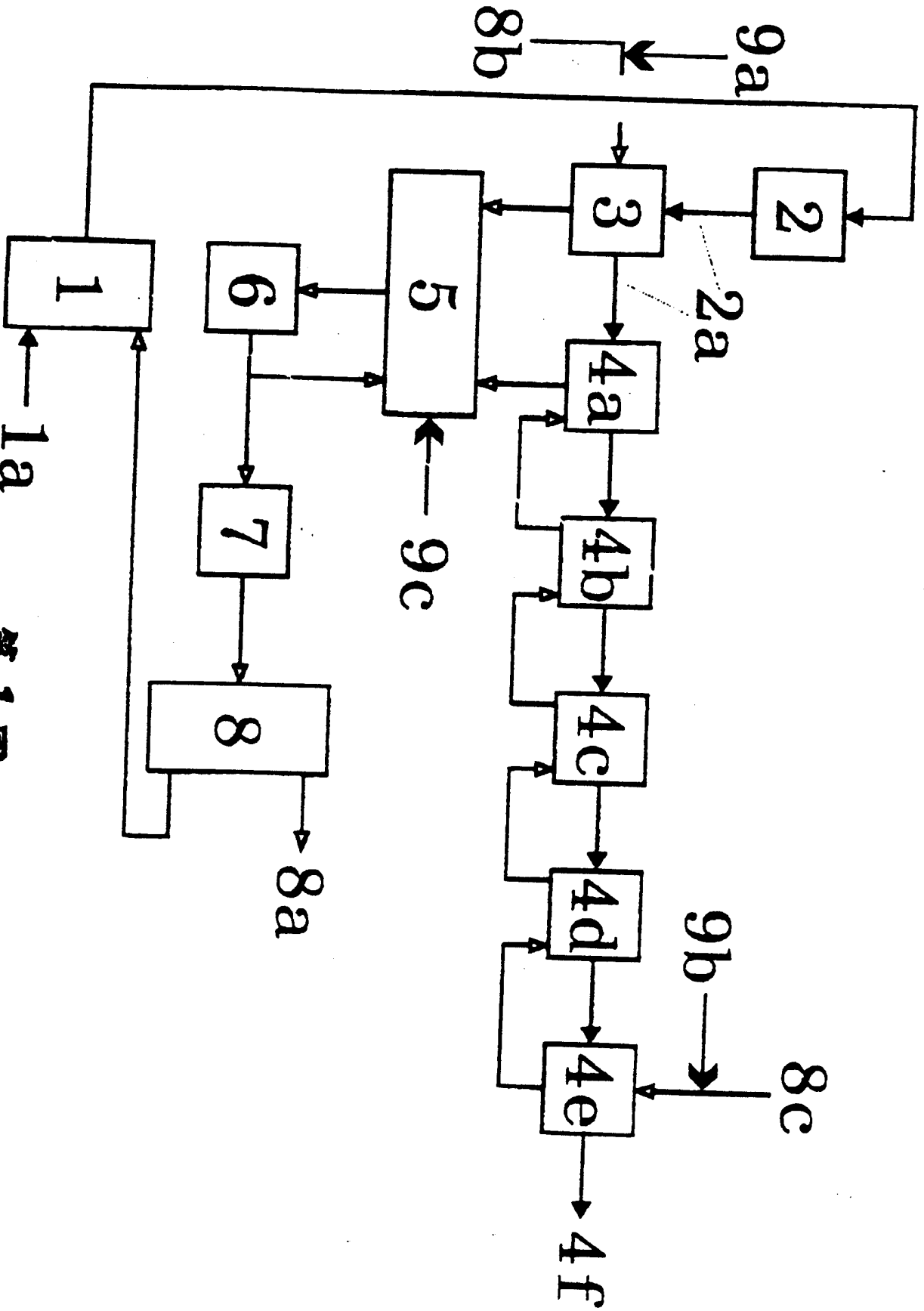
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

英文發明摘要(發明之名稱： Process for manufacturing cellulose formed objects

A process is described for manufacturing formed objects such as fibers, filaments, yarns, films, membranes in form of flat membranes, hose membranes and hollow fiber membranes and the like, by pressing cellulose solutions in an amine oxide of a tertiary amine and if necessary water, in particular in N-methylmorpholine-N-oxide and water, through a nozzle and precipitating said solutions in a coagulation bath, washing of the formed objects obtained, whereby the coagulation bath liquid and the washing water is processed, if necessary, for recovery of the amine oxide of the tertiary amine; the process is characterized in that hydrogen peroxide, peroxyethanoic acid, ozone or chlorine dioxide is added to the coagulation bath and/or the washing water. The substances added can preferably be decomposed catalytically or by enzymes prior to the recovery process of the water and the solvent.



第1圖

六、申請專利範圍

第 85103580 號「製造纖維素形成物之方法」專利案

(85 年 10 月 修正)

六 申請專利範圍

1. 一種製造纖維素形成物的方法，形成物選自纖維、絲、紗、薄膜、及平面膜、管狀膜和空心纖維膜形式的膜等組成之族群，製法是将纖維素在第三胺的氧化胺與依需要水的溶液，經過噴嘴而擠入，凝固浴中沈澱，洗淨所得形成物製得，其中凝固浴液和洗滌用水依需要予以處理以回收第三胺的氧化胺，其特徵在於添加過氧化氫、過氧乙酸、臭氧或二氧化氯至凝固浴及／或洗滌水中。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中纖維素溶液係在 N-甲基嗎啉-N-氧化物及水中被壓出。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在於所用過氧化氫中再加入一或數種殺菌劑。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其特徵在過氧化氫中再加入一或數種穩定劑。
5. 如申請專利範圍第 1 至 4 項任一項之方法，其特徵在於所得形成物被依對流原則洗滌，且在最後洗滌步驟中加入過氧化氫、過氧乙酸、臭氧或二氧化氯。
6. 如申請專利範圍第 1 至 4 項任一項之方法，其特徵在於過氧化氫的用量為 25 至 10,000 ppm。
7. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其特徵在於過氧化氫之

六、申請專利範圍

用量為 50 至 500 ppm。

8. 如申請專利範圍第 1 至 4 項任一項之方法其特徵在於過氧化氫，過氧乙酸、臭氧或二氧化氯是不連續地加入。
9. 如申請專利範圍第 1 至 4 項任一項之方法，其特徵在於過氧化氫、過氧乙酸、臭氧或二氧化氯是自動加入。
10. 如申請專利範圍第 1 至 4 項任一項之方法，其特徵在於以二或多種物質如過氧化氫、過氧乙酸、臭氧或二氧化氯被輪換加入。
11. 如申請專利範圍第 1 至 4 項任一項之方法，其特徵在於以二或更多種物質如過氧化氫、過氧乙酸、臭氧或二氧化氯等被複合加入混合物中。
12. 如申請專利範圍第 1 至 4 項任一項之方法，其特徵在於過氧化氫被連續加入，而過氧乙酸、臭氧或二氧化氯是間斷加入。
13. 如申請專利範圍第 1 至 4 項任一項之方法，其特徵在於凝固浴及 / 或洗滌水被引供回收第三胺之氯化胺時，水中所現餘存之過氧化氫、過氧乙酸、臭氧或二氧化氯被分解。
14. 如申請專利範圍第 13 項之方法，其特徵在於分解是經觸媒而發生。
15. 如申請專利範圍第 14 項之方法，其特徵在於用二氧化錳 (MnO_2) 來觸媒性分解。

六、申請專利範圍

16. 如申請專利範圍第15項之方法，其特徵在於二氧化錳被附於 SiO_2 載體上行解媒性分解。
17. 如申請專利範圍第13項之方法，其特徵在於分解是用酵素進行。
18. 如申請專利範圍第13項之方法，其特徵在於被引出之凝固浴及 / 或洗滌水在分解之後被導經離子交換器作進一步之處理。
19. 如申請專利範圍第13項之方法，其特徵在於被引出之凝固浴及 / 或洗滌水被引出後先被導經離子交換器然後分解剩餘的過氧化氫、過氧乙酸、或臭氧。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂