



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I596247 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 21 日

(21)申請案號：101106882

(22)申請日：中華民國 101 (2012) 年 03 月 01 日

(51)Int. Cl. : D01F1/07 (2006.01)

D01D5/08 (2006.01)

(71)申請人：聚隆纖維股份有限公司 (中華民國) (TW)

彰化縣埔鹽鄉番金路 94 號

(72)發明人：周文東 CHOU, WEN TUNG (TW)；賴明毅 LAI, MING YI (TW)；黃坤山 HUANG, KUN SHAN (TW)

(74)代理人：林弘明

(56)參考文獻：

TW 200928022A

TW 201122171A

TW 201132594A

CN 101016694A

CN 101498103A

CN 102162188A

審查人員：蔡豐欽

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：4 共 35 頁

(54)名稱

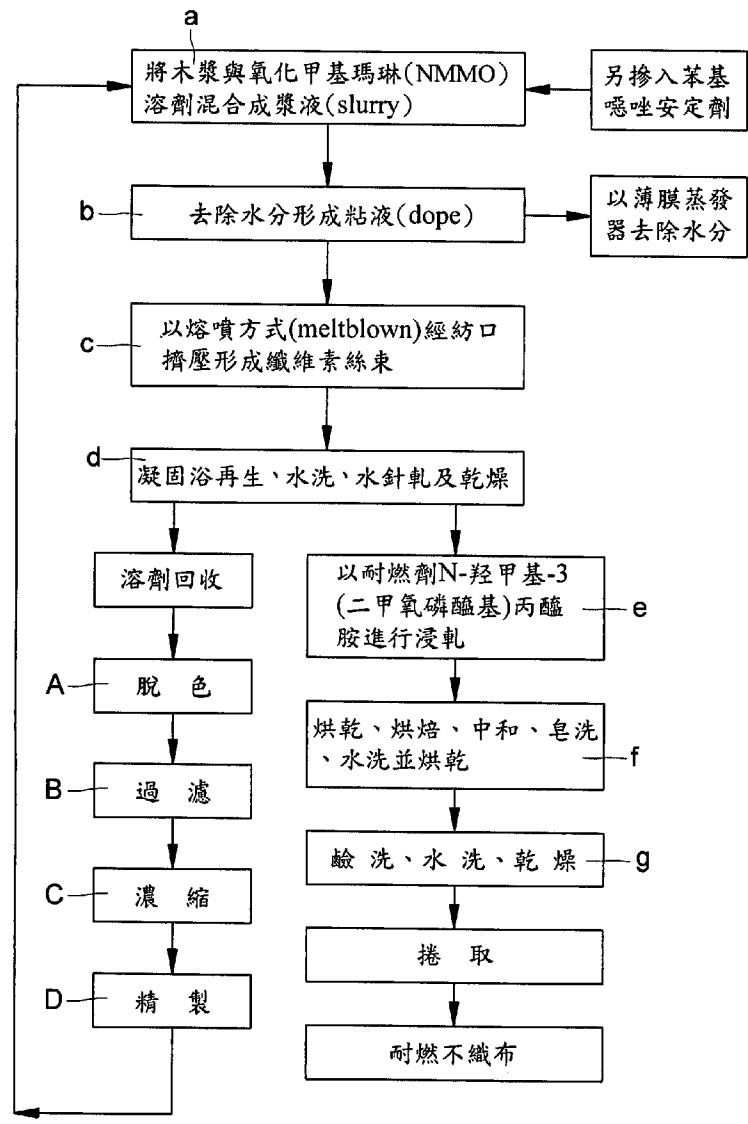
具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法

(57)摘要

本發明係提供一種「具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法」，係將木漿與氧化甲基瑪琳(NMMO)溶劑混合成漿液，以真空薄膜蒸發器(TFE)去除水份形成紡絲粘液，以熔噴方式(meltbrow)將黏液從紡口擠壓出來形成纖維素絲束，經凝固再生、水洗、水針軋及乾燥而製成天然纖維素不織布，再與 N-羥甲基-3-(二甲氧磷醯基)丙醯胺耐燃劑進行浸軋，又依序施以烘乾、烘焙、中和、皂洗、水洗並烘乾，最後再經鹼洗、水洗、乾燥及捲取後，即可製得具有長效型耐燃功能之天然纖維素不織布；在該製程中天然纖維素不織布與 N-羥甲基-3-(二甲氧磷醯基)丙醯胺耐燃劑可產生特殊交鏈反應，其耐燃功效完全符合美國 ASTM D6413-1999 及 ASTM D2863-1995 的測試標準，且其使用丟棄後又可被自然分解，而成為無害自然環境之環保材料。

指定代表圖：

符號簡單說明：
本案的代表圖並無元
件的代表符號。



第一圖

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：101106882

D01F1/07 (2006.01)

※申請日：101.3.1

※IPC 分類：D01D5/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種「具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法」，係將木漿與氧化甲基瑪琳(NMMO)溶劑混合成漿液，以真空薄膜蒸發器(TFE)去除水份形成紡絲粘液，以熔噴方式(meltbrow)將黏液從紡口擠壓出來形成纖維素絲束，經凝固再生、水洗、水針軋及乾燥而製成天然纖維素不織布，再與N-羥甲基-3-(二甲氧磷鹽基)丙鹽胺耐燃劑進行浸軋，又依序施以烘乾、烘焙、中和、皂洗、水洗並烘乾，最後再經鹼洗、水洗、乾燥及捲取後，即可製得具有長效型耐燃功能之天然纖維素不織布；在該製程中天然纖維素不織布與N-羥甲基-3-(二甲氧磷鹽基)丙鹽胺耐燃劑可產生特殊交鏈反應，其耐燃功效完全符合美國ASTM D6413-1999及ASTM D2863-1995的測試標準，且其使用丟棄後又可被自然分解，而成為無害自然環境之環保材料。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 一 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

本案的代表圖並無元件的代表符號。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明為關於一種「具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法」，係屬於綠色環保製程製造天然纖維不織布之技術領域，其是以 N-羥甲基-3-(二甲氧磷鹽基)丙鹽胺耐燃劑與天然纖維素不織布進行浸軋、烘乾、烘焙、中和、皂洗、水洗並烘乾，使得活性 N-羥甲基與天然纖維素不織布產生交鏈反應，再經由鹼洗、水洗、乾燥、上油及捲取後，即可製成具有長效型耐燃功能之天然纖維素不織布。

【先前技術】

目前在不織布製造技術中，高分子直接擠出法（polymer laid, spunlaid）具有製程簡單、經濟效益高等優點，其係將熔融的高分子經過擠出、延伸的步驟，形成連續的長纖維之後，將長纖維堆疊成網形成不織布；由於該長纖維賦予不織布良好的物性，使得此類的不織布得以廣泛應用在衛生用品、擦拭材、醫療防護與過濾材等領域，並且成為不織布製造技術中成長最快的領域。

前述高分子直接擠出法中使用最多量之前四種原料依序為聚丙烯(PP)、聚酯(PET)、聚乙烯(PE)與尼龍(Nylon)，共佔總使用量的 96%，當這些不織布

一經使用後即成為廢棄物，且不能被自然環境分解，而根據美國不織布工業協會(INDA)的統計與預測，以高分子擠出成網法所生產出不織布產量之佔有率，將從1994年的33.5%（第二位）成長至2009年的43.7%（第一位）並達到每年2.7百萬噸，如此驚人的成長量也相對地會對環境產生更為鉅大的衝擊及負擔。

此外，隨著各國已陸續製訂紡織品燃燒性技術法規，如果產品不符合這些法規的要求，將會被阻止進入該國市場，因此，具有阻燃性能的耐燃不織布紡織品需求量乃不斷地增加，除了擦拭用不織布外，許多工業上、家庭裝飾上所使用之工業用不織布、家飾布及窗簾等皆須具備相當的耐火性以避免意外的發生，然而，上述聚丙烯(PP)、聚酯(PET)、聚乙烯(PE)與尼龍(Nylon)等耐燃纖維製程之不織布紡織品卻均是屬於非可分解性纖維，其使用後廢棄物當然也無法自然降解，故對自然環境也將會造成更大的有害負擔。

有鑑於此，如何以不危害自然環境之天然纖維素纖維（即溶解性纖維）並在其設定製程條件下來產生特殊交鏈反應，而製造出具有長效型耐燃功能

之天然纖維素不織布，便顯得急為迫切與需要。

【發明內容】

本發明之主要目的是在提供一種「具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法」，係將木漿與氧化甲基瑪琳（N-methylmorpholine N-oxide，簡稱NMMO）溶劑混合成漿液（slurry），以真空薄膜蒸發器（Thin Film Evaporator，TFE）去除水份形成紡絲黏液（dope），以熔噴方式（meltbrow）將黏液從紡口擠壓出來形成纖維素絲束，噴出水霧使纖維素絲束凝固再生後，再經水洗、水針軋及乾燥而製成天然纖維素不織布，再將其與N-羥甲基-3-(二甲氧磷鹽基)丙鹽胺耐燃劑進行浸軋，再依序施以烘乾、烘焙、中和、皂洗、水洗並烘乾，最後再經鹼洗、水洗、乾燥及捲取後，即可製得具有長效型耐燃功能之天然纖維素不織布；該耐燃功能之天然纖維素不織布，在製程中與N-羥甲基-3-(二甲氧磷鹽基)丙鹽胺耐燃劑可產生特殊交鏈反應，經20次之水洗處理後，不織布之耐燃功能效果仍然維持原來未水洗前之效果，完全符合美國ASTM D6413-1999及ASTM D2863-1995的測試標準要求，且其使用丟棄後可被自然分解，而成為無害自然環境之環保材料。

本發明之另一目的係在提供一種「具耐燃功能

之天然纖維素熔噴不織布的製法」，其製程中的溶劑回收再生方式，係以精簡有效的設備和經過脫色、過濾、濃縮、精製等四個主要程序，而將水洗液回收成為與新鮮溶劑品質相當的氧化甲基瑪琳（NMMO）溶劑，其損耗率在 0.5% 以下，並使得總回收率達到 99.5% 以上，除對環境不會造成污染外，更有效降低溶劑回收之成本，而具有清潔生產與達到資源再生利用之經濟量產效益。

【實施方式】

為進一步說明本發明之製作流程與功效，茲佐以圖示及各試驗實例詳細說明如后：

請參閱第一圖至第四圖所示，本發明「具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法」，其步驟包含：

- (a). 將木漿與氧化甲基瑪琳（N-methylmorpholine N-oxide，簡稱 NMMO）溶劑混合成漿液（slurry），另摻入苯基噁唑（1,3-phenylene-bis 2-oxazoline, BOX）安定劑，並使用臥式調漿機，將前述木漿、氧化甲基瑪琳（NMMO）溶劑及苯基噁唑安定劑等一起置入後，再以 60℃～80℃ 低溫一起攪碎調漿；其中，該木漿是選用纖維素為

α -纖維素含量在 85% 以上之長纖維或短纖維，且其纖維素聚合度 (degree of polymerization, 簡稱 DP) 為 500 ~ 1200，該氧化甲基瑪琳 (NMMO) 的濃度為 50% ~ 75%，其化學結構圖如第二圖所示；

(b). 使用真空薄膜蒸發器 (Thin Film Evaporator, TFE) 蒸發多餘之水份，以 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 加熱，於 5 分鐘內排除水分至 5% ~ 13%，將纖維素溶解成黏液 (dope)；

(c). 以熔噴方式 (meltbrow) 將黏液 D 從紡口擠壓出來形成纖維素絲束；如第三圖所示，該黏液 D 由齒輪泵 1 打入紡口模具 2 內，再進入紡口模具 2 之紡嘴管 3 中，藉由熱空氣 H 持續灌入紡口模具 2 後，並從紡嘴管 3 周圍排出的氣流作用，迫使黏液 D 從紡嘴管 3 中被熔噴擠壓出外部形成纖維素絲束；

(d). 噴出水霧使纖維素絲束凝固再生後，再經水洗、水針軋及乾燥而製成天然纖維素不織布，其中，乾燥的溫度為 $100^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ ，時間為 3 ~ 5 秒；

(e). 將天然纖維素不織布與 N-羥甲基-3-(二甲氧磷醯基)丙醯胺耐燃劑進行浸軋，其軋液率為 65% ~

70%，該 N-羥甲基-3-(二甲氧磷鹽基)丙鹽胺耐燃劑的濃度為 250g/L～450g/L，其化學結構圖如第四圖所示；

(f).浸軋後的天然纖維素不織布依序施以烘乾、烘焙、中和、皂洗、水洗並烘乾；其中，該烘乾的烘乾溫度為 105℃，烘乾時間為 10 秒，烘焙分兩次進行，第一次烘焙的烘焙溫度為 130℃～155℃，烘焙時間為 60 秒～120 秒，接著第二次烘焙的烘焙溫度為 165℃～180℃，烘焙時間為 60 秒～120 秒，該中和使用之鹼液濃度為 50g/L，中和溫度為 20℃～30℃，該皂洗使用之鹼液濃度為 2g/L，該皂洗使用之皂粉為 3g/L，皂洗溫度為 20℃～30℃，皂洗時間為 10 秒；及

(g).最後再經鹼洗、水洗、乾燥及捲取後，即可製得具有長效型耐燃功能之天然纖維素不織布；其中，該鹼洗使用的鹼液為 NaOH 或 Na₂CO₃，該捲取速度為每分鐘 2～200 公尺。

其中，步驟(b)中該黏液的纖維素含量為 6wt%～15wt%，其黏液的黏度為 300～3000(poise)，黏液的透光指數為 1.470～1.495，黏液的熔融指數為 200～1000。

又步驟(g)所製得之天然纖維素熔噴不織布，其纖維素不織布之基重為 $10\text{g/m}^2 \sim 300\text{g/m}^2$ ，纖維纖度為 $1 \sim 15\mu\text{m}$ ，不織布的機械方向(MD)拉伸強度為 15kgf 以上，其垂直方向(CD)的拉伸強度則為 8kgf 以上。

而步驟(a)中，該苯基噁唑安定劑摻入添加之實施例如下：其係於氧化甲基瑪琳(NMMO)溶劑中摻入 $500 \sim 2500\text{PPM}$ 之苯基噁唑(1,3 - phenylene bis - 2 oxazoline)，再與木漿調和成漿液，如下列表(A)所示：

表 (A)

苯基噁唑 添加比例 (ppm)	透過率指數 (470 nm)	聚合度衰退率 (%)
500	20.1	26.2
1000	15.2	20.5
1500	13.8	14.7
2000	10.2	11.6
2500	9.8	11.3

此外，本發明所使用的苯基噁唑安定劑，相較於習知的六偏磷酸鈉 (Sodium hexametaphosphate, SHMP) 安定劑與沒食子酸 (n-propyl gallate, P.G) 安定劑，會產生較少的著色，其著色指標為 470nm ，分光光度計透過率指數由 51.1 降為 10.2 ，如下列表(B)所示，故可簡化溶劑回收精製程序及提高溶劑

回收率；且單價亦較習知之添加劑低廉甚多，而有利於降低溶劑成本，如下列表（C）所示。

表（B）

添加劑種類	纖維素聚合度	纖維素濃度	添加劑添加比例 (ppm)	透過率指數 (470 nm)	聚合度衰退率(%)
六偏磷酸鈉	950	13.3%	2000	46.8	26.1
沒食子酸	950	13.3%	2000	51.1	26.7
苯基噁唑	950	13.3%	2000	10.2	11.6

表（C）

(單位：元／公斤)

添加劑種類	單價	添加劑添加比例 (ppm)	習用法		本發明	
			溶劑成本	合計	溶劑成本	合計
六偏磷酸鈉	1000.00	2000	270.00	270.27	195.00	195.27
沒食子酸	28000.00	2000	270.00	277.50	195.00	202.50
苯基噁唑	960.00	2000	-----	-----	195.00	195.26

另，上述本發明製程中，其主要溶劑氧化甲基瑪琳（NMMO）會在步驟（d）中纖維再生水洗時釋出，因數量極大必需加以全部回收以便充分循環使用，該溶劑回收之步驟如第一圖所示，其包含：

A. 脫色：係以活性碳懸浮方式吸附脫色，未脫色液加入 0.05wt%～0.10wt% 吸附性和懸浮性良好的活性碳粉末，用鼓風混合吸附及複和靜置懸浮吸附交替處理，其兩者之處理時間比例為 1：3 至 1：6，處理時間 8 小時以上即可完成脫色，該方式及程序可簡化設備、節省能源和提高吸附脫色效果。

B.過濾：係採用二階段過濾，第一階段粗濾使用一般濾芯式過濾器以簡化設備，但為避免活性碳逐漸累積在濾芯最外層而減緩過濾之速度，故助濾劑除預佈於濾芯表面之外，亦在未濾液中加入 0.03 wt% ~ 0.05 wt %，使未濾液含有少量膨鬆助濾劑，則過濾速度大幅提高且可保持不減退，該助濾劑的組成以矽藻土：纖維素 = 4：1 之比例效果最好，粗濾完成後將濾渣殘液離心、脫水、回收，而脫水後的濾渣助濾劑仍具有助濾效果可再回收使用一次。其第二階段精濾使用精密過濾器 UF，精濾後濾液清淨度與新鮮溶劑相同，採用本方式之粗濾和精濾具有低設備費、低損耗率、高處理量、高清淨度之優點。

C.濃縮：本發明製程因水洗液回收時，其溶劑濃度需由 6.5% ~ 8.0% 濃縮到 50% ~ 55%，每噸纖維約需濃縮除水 90 噸，濃縮負荷極大；當纖維產量較少時：係採用三效濃縮方式，其除水每噸約需蒸汽用量 0.5 噸（雖蒸汽消耗高，但電力消耗較小）；當纖維產量稍大時：則採用 MVR 濃縮方式，其除水每噸約需蒸

汽 0.003~0.03 噸（雖蒸汽消耗低，但電力消耗稍大），該兩種濃縮方式各適用於不同產量，但所產生的濃縮液和冷凝水都可全部回收；其中，濃縮液可供製程溶劑之用，冷凝水則可供原絲水洗之用。

D. 精製：係採用 80℃ 低溫氧化及中和還原，用 35% H_2O_2 為氧化劑、85% $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 為中和還原劑，用電位滴定法測定氧化還原之結果，其氧化甲基瑪琳（NMMO）含量可降到 10ppm 以下，並可提高氧化甲基瑪琳（NMMO）純度和減少損耗。

為進一步證明本發明之特點及實施功效，乃進行完成各項試驗實例並說明如后：

實施例一（本發明樣品編號 D1~D6 及 F1~F6）：

將聚合度為 650 之木漿纖維素與氧化甲基瑪琳（NMMO）溶劑混合成漿液，並摻入不同添加比例之苯基噁唑（1,3-phenylene-bis 2-oxazoline, BOX）安定劑及抗聚合度衰退劑，然後利用真空薄膜蒸發器蒸發多餘之水份，以 80℃~120℃ 加熱，5 分鐘內排除水分至 5%~13%，即可將纖維素溶解成黏液（dope），黏液組成表如【表一】中樣品編號 D1~D6 所示，再

將此黏液以熔噴方式(meltbrow)經紡口擠壓形成纖維素絲束，噴出水霧使纖維素絲束凝固再生後，再經水洗、水針軋及乾燥而製成天然纖維素不織布，將該天然纖維素不織布與 N-羥甲基-3-(二甲氧磷醯基)丙醯胺耐燃劑進行浸軋，其軋液率為 65%~70%，該 N-羥甲基-3-(二甲氧磷醯基)丙醯胺耐燃劑濃度為 0g/L~450g/L，焙烘溫度為 180℃，焙烘時間為 240 秒，然後不織布經過中和、皂洗、水洗、烘乾後，再鹼洗、水洗、乾燥、上油及捲取而製成具耐燃功能之天然纖維素不織布，以上所得的不織布樣品如【表二】中樣品編號 F1~F6 所示。

實施例二（本發明樣品編號 D7~D12 及 F7~F12）：

將聚合度為 1050 之木漿纖維素與氧化甲基瑪琳（NMMO）溶劑混合成漿液，並摻入不同添加比例之苯基噁唑（1,3-phenylene-bis 2-oxazoline, BOX）安定劑及抗聚合度衰退劑，然後利用真空薄膜蒸發器蒸發多餘之水份，以 80℃~120℃加熱，5 分鐘內排除水分至 5%~13%，即可將纖維素溶解成黏液(dope)，黏液組成表如【表一】中樣品編號 D7~D12 所示，再將此黏液以熔噴方式(meltbrow)經紡口擠壓形成纖維素絲束，噴出水霧使纖維素絲束凝固再生後，

再經水洗、水針軋及乾燥而製成天然纖維素不織布，將該天然纖維素不織布與 N-羥甲基-3-(二甲氧磷醯基)丙醯胺耐燃劑進行浸軋，其軋液率為 65%～70%，該 N-羥甲基-3-(二甲氧磷醯基)丙醯胺耐燃劑濃度為 0g/L～450g/L，焙烘溫度為 180℃，焙烘時間為 240 秒，然後不織布經過中和、皂洗、水洗、烘乾後，再鹼洗、水洗、乾燥、上油及捲取而製成具耐燃功能之天然纖維素不織布，以上所得的纖維樣品如【表二】中樣品編號 F7～F12 所示。

【表一】各樣品之紡絲黏液組成表

樣品	纖維素聚合度	抗聚合度衰退添加劑添加比例(wt%)	纖維素聚合度衰退率(%)	纖維素含量(%)	溶劑含量(%)	水份含量(%)	黏液黏度(poise)	黏液透光指數	黏液熔融指數(MI)
D1	650	0.05%	26.2	7.6	81.3	11.1	840	1.489	870
D2	650	0.10%	20.5	8.5	81.9	9.6	980	1.482	820
D3	650	0.15%	14.7	9.1	81.2	9.7	1240	1.486	810
D4	650	0.20%	11.6	8.5	82.0	9.5	1060	1.481	820
D5	650	0.25%	11.3	8.2	81.8	10.0	960	1.485	830
D6	650	0.30%	11.2	8.3	81.5	10.2	1010	1.491	810
D7	1050	0.05%	26.5	7.8	81.8	10.4	1240	1.481	750
D8	1050	0.10%	21.7	7.5	81.1	11.4	1560	1.480	720
D9	1050	0.15%	15.9	9.1	82.1	8.8	1420	1.482	700
D10	1050	0.20%	13.8	8.2	82.0	9.8	1280	1.476	740
D11	1050	0.25%	12.1	7.9	81.0	11.1	1320	1.479	710
D12	1050	0.30%	11.8	8.0	81.5	10.5	1210	1.488	730

【表二】不同耐燃劑濃度處理之天然纖維素不織布物性表

樣品	纖維素聚合度	耐燃劑濃度(g/L)	不織布基重 g/m^2	不織布強度 MD 方向 kgf	不織布強度 CD 方向 kgf	纖維纖維度(um)
F1	650	0	75	15.1	8.3	3.2
F2	650	100	76	16.0	8.9	3.8
F3	650	200	75	16.1	8.2	3.5
F4	650	300	74	16.0	8.0	3.5
F5	650	400	75	15.5	8.8	3.7
F6	650	450	75	15.6	8.2	3.4
F7	1050	0	75	15.8	8.8	4.5
F8	1050	100	74	15.2	9.1	4.8
F9	1050	200	76	16.7	9.4	4.2
F10	1050	300	75	16.2	9.5	4.9
F11	1050	400	75	16.1	9.5	5.2
F12	1050	450	76	16.3	8.9	4.3

實施例三（耐燃功能試驗）：

將聚合度為 650 及 1050 之木漿纖維素分別與氧化甲基瑪琳（NMMO）溶劑混合成漿液，並摻入不同添加比例之苯基噁唑（1,3-phenylene-bis 2-oxazoline, BOX）安定劑及抗聚合度衰退劑，然後利用真空薄膜蒸發器蒸發多餘之水份，以 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 加熱，5 分鐘內排除水分至 5%~13%，即可將纖維素溶解成黏液（dope），再將此黏液以熔噴方式（meltbrow）經紡口擠壓形成纖維素絲束，噴出水霧使纖維素絲束凝固再生後，再經水洗、水針軋及乾燥而製成天然纖維素不織布，將該天然纖維素不織

布與 N-羥甲基-3-(二甲氧磷醯基)丙醯胺耐燃劑進行浸軋，其軋液率為 65%～70%，該 N-羥甲基-3-(二甲氧磷醯基)丙醯胺耐燃劑濃度為 0g/L～450g/L，焙烘溫度為 180℃，焙烘時間為 240 秒，然後不織布經過中和、皂洗、水洗、烘乾後，再鹼洗、水洗、乾燥、上油及捲取而製成具耐燃功能之天然纖維素不織布，以上所得的各纖維樣品再依美國 ASTM D6413-1999 測試標準進行各項耐燃試驗。

本耐燃試驗採用垂直燃燒法，將本發明樣品 F1～F24 纖維分別編織成織物各三塊，每塊 1.5 公分×24.5 公分，於防火試驗儀上固定試樣，使試樣下端離燈口 19 毫米，並調節火焰高度 38 毫米，接觸試樣 12 秒，移開火焰，同時按下秒錶直至布樣上餘燼全部熄滅再停錶，記錄續燃之餘焰時間及餘燼時間。

碳化距離測量；經前述耐燃試驗結束後，取下每一試樣後對折，在該每一試樣下端一側壓上與試樣單位面積相稱的重錘，用手緩緩提起每一試樣下端另一側，讓重錘翻轉，測定試樣斷開長度。以上所得出的各種試驗結果分別依【表三】中樣品編號 F1～F12 所示及依【表四】中樣品編號 T1～T12 所示。

【表三】不同耐燃劑濃度（烘焙溫度均相同為 180℃，烘焙時間均相同為 240 秒）處理之天然纖維素不織布耐燃功能試驗

樣品	纖維素聚合度	耐燃劑濃度 (g/L)	餘焰時間 (秒)	餘燼時間 (秒)	碳化距離 (毫米)	試驗效果 (有/無)
F1	650	0	>30	>30	>200	無
F2	650	100	>1	>2	>100	無
F3	650	200	0	0.3	52	輕微
F4	650	300	0	0.1	49	有
F5	650	400	0	0	47	有
F6	650	450	0	0	45	有
F7	1050	0	>30	>30	>200	無
F8	1050	100	>1	>2	>100	無
F9	1050	200	0	0.3	54	輕微
F10	1050	300	0	0.1	49	有
F11	1050	400	0	0	47	有
F12	1050	450	0	0	45	有

【表四】不同耐燃劑焙烘溫度及焙烘時間（耐燃劑濃度均相同為 450g/L）處理之天然纖維素不織布耐燃功能試驗

樣品	纖維素聚合度	焙烘溫度 °C	焙烘時間 (秒)	餘焰時間 (秒)	餘燼時間 (秒)	碳化距離 (毫米)	試驗效果 (有/無)
T1	650	140	240	>1	>2	>100	無
T2	650	160	240	0	>1	>75	輕微
T3	650	180	120	0	0.5	60	有
T4	650	180	160	0	0.2	50	有
T5	650	180	200	0	0	49	有
T6	650	180	240	0	0	45	有
T7	1050	140	240	>1	>2	>100	無
T8	1050	160	240	0	>1	>75	輕微
T9	1050	180	120	0	0.5	60	有
T10	1050	180	160	0	0.2	50	有
T11	1050	180	200	0	0	48	有
T12	1050	180	240	0	0	45	有

實施例四（限氧指數耐燃功能試驗）：

將聚合度為 650 及 1050 之木漿纖維素分別與氧化甲基瑪琳（NMMO）溶劑混合成漿液，並摻入不同添加比例之苯基噁唑（1,3-phenylene-bis 2-oxazoline, BOX）安定劑及抗聚合度衰退劑，然後利用真空薄膜蒸發器蒸發多餘之水份，以 80℃～120℃ 加熱，5 分鐘內排除水分至 5%～13%，即可將纖維素溶解成黏液（dope），再將此黏液以熔噴方式（meltbrow）經紡口擠壓形成纖維素絲束，噴出水霧使纖維素絲束凝固再生後，再經水洗、水針軋及乾燥而製成天然纖維素不織布，將該天然纖維素不織布與 N-羥甲基-3-(二甲氧磷鹽基)丙鹽胺耐燃劑進行浸軋，其軋液率為 65%～70%，該 N-羥甲基-3-(二甲氧磷鹽基)丙鹽胺耐燃劑濃度為 0g/L～450g/L，焙烘溫度為 180℃，焙烘時間為 240 秒，然後不織布經過中和、皂洗、水洗、烘乾後，再鹼洗、水洗、乾燥、上油及捲取而製成具耐燃功能之天然纖維素不織布，以上所得的各纖維樣品再依美國 ASTM D2863-1995 測試標準進行限氧指數 (L.O.I) 耐燃試驗。

該限氧指數 (Limit of Oxygen Index, L.O.I) 值為

纖維或織物樣品放置於燃燒筒中持續燃燒所需的最低氧濃度的值，其計算公式如下：

$$LOI = \frac{O_2}{O_2 + N_2} \times 100\%$$

上述限氧指數越高的纖維或織物在燃燒時需要高濃度的氧，換言之較不易燃燒。

以上所得出的各種試驗結果分別依【表五】中樣品編號 F1～F12 所示及依【表六】中樣品編號 T1～T12 所示。

【表五】不同耐燃劑濃度（烘焙溫度均相同為 180℃，烘焙時間均相同為 240 秒）處理之天然纖維素不織布限氧指數(L.O.I)耐燃功能試驗

樣品	纖維素聚合度	耐燃劑濃度(g/L)	限氧指數(L.O.I)	試驗效果(有/無)
F1	650	0	17	無
F2	650	100	22	無
F3	650	200	26	輕微
F4	650	300	32	有
F5	650	400	34	有
F6	650	450	38	有
F7	1050	0	17	無
F8	1050	100	22	無
F9	1050	200	26	輕微
F10	1050	300	32	有
F11	1050	400	35	有
F12	1050	450	38	有

【表六】不同耐燃劑焙烘溫度及焙烘時間（耐燃劑濃度均相同為 450g/L）處理之天然纖維素不織布限氧指數(L.O.I)耐燃功能試驗

樣品	纖維素聚合度	焙烘溫度 ℃	焙烘時間 (秒)	限氧指數 (L.O.I)	試驗效果 (有/無)
T1	650	140	240	21	無
T2	650	160	240	22	輕微
T3	650	180	120	25	輕微
T4	650	180	160	28	有
T5	650	180	200	32	有
T6	650	180	240	36	有
T7	1050	140	240	21	無
T8	1050	160	240	22	輕微
T9	1050	180	120	25	輕微
T10	1050	180	160	28	有
T11	1050	180	200	32	有
T12	1050	180	240	36	有

實施例五（水洗 20 次後的耐燃功能試驗）：

將聚合度為 650 及 1050 之木漿纖維素分別與氧化甲基瑪琳（NMMO）溶劑混合成漿液，並摻入不同添加比例之苯基噁唑（1,3-phenylene-bis 2-oxazoline, BOX）安定劑及抗聚合度衰退劑，然後利用真空薄膜蒸發器蒸發多餘之水份，以 80℃～120℃ 加熱，5 分鐘內排除水分至 5%～13%，即可將纖維素溶解成黏液（dope），再將此黏液以熔噴方式（meltbrow）經紡口擠壓形成纖維素絲束，噴出水霧使纖維素絲束凝固再生後，再經水洗、水針軋及乾燥而製成天然纖維素不織布，將該天然纖維素不織布與 N-羥甲基-3-(二甲氧磷醯基)丙醯胺耐燃劑進行

浸軋，其軋液率為 65%～70%，該 N-羥甲基-3-(二甲氧磷鹽基)丙鹽胺耐燃劑濃度為 0g/L～450g/L，焙烘溫度為 180℃，焙烘時間為 240 秒，然後不織布經過中和、皂洗、水洗、烘乾後，再鹼洗、水洗、乾燥、上油及捲取而製成具耐燃功能之天然纖維素不織布，以上所得的各不織布樣品先依 AATCC 135-2004 Option 1 (2)v1 A(i) 4Lb Load 的水洗方法，進行水洗 20 次後，再依美國 ASTM D6413-1999 測試標準進行各項耐燃試驗，該得出的各種試驗結果分別依【表七】中樣品編號 F1～F12 所示及依【表八】中樣品編號 T1～T12 所示。

【表七】不同耐燃劑濃度（烘焙溫度均相同為 180℃，烘焙時間均相同為 240 秒）處理之天然纖維素不織布經水洗 20 次後的耐燃功能試驗

樣品	纖維素聚合度	耐燃劑濃度 (g/L)	餘燄時間 (秒)	餘燼時間 (秒)	碳化距離 (mm)	試驗效果 (有/無)
F1	650	0	>30	>30	>200	無
F2	650	100	>1	>2	>100	無
F3	650	200	0	0.3	57	輕微
F4	650	300	0	0.1	50	有
F5	650	400	0	0	49	有
F6	650	450	0	0	48	有
F7	1050	0	>30	>30	>200	無
F8	1050	100	>1	>2	>100	無
F9	1050	200	0	0.3	55	輕微
F10	1050	300	0	0.1	51	有
F11	1050	400	0	0	49	有
F12	1050	450	0	0	46	有

【表八】不同耐燃劑焙烘溫度及焙烘時間（耐燃劑濃度均相同為 450g/L）處理之天然纖維素不織布經水洗 20 次後耐燃功能試驗

樣品	纖維素聚合度	焙烘溫度℃	焙烘時間(秒)	餘焰時間(秒)	餘燼時間(秒)	碳化距離(毫米)	試驗效果(有/無)
T1	650	140	240	>5	>10	>150	無
T2	650	160	240	>1	>2	>100	無
T3	650	180	120	0	0.5	65	輕微
T4	650	180	160	0	0.2	52	有
T5	650	180	200	0	0	50	有
T6	650	180	240	0	0	48	有
T7	1050	140	240	>5	>10	>150	無
T8	1050	160	240	>1	>2	>100	無
T9	1050	180	120	0	0.5	62	輕微
T10	1050	180	160	0	0.2	52	有
T11	1050	180	200	0	0	50	有
T12	1050	180	240	0	0	46	有

實施例六（水洗 20 次後的限氧指數耐燃功能試驗）：

將聚合度為 650 及 1050 之木漿纖維素分別與氧化甲基瑪琳（NMMO）溶劑混合成漿液，並摻入不同添加比例之苯基噁唑（1,3-phenylene-bis 2-oxazoline, BOX）安定劑及抗聚合度衰退劑，然後利用真空薄膜蒸發器蒸發多餘之水份，以 80℃～120℃ 加熱，5 分鐘內排除水分至 5%～13%，即可將纖維素溶解成黏液（dope），再將此黏液以熔噴方式（meltbrow）經紡口擠壓形成纖維素絲束，噴出水霧使纖維素絲束凝固再生後，再經水洗、水針軋及乾燥而製成天然纖維素不織布，將該天然纖維素不織

布與 N-羥甲基-3-(二甲氧磷鹽基)丙鹽胺耐燃劑進行浸軋，其軋液率為 65% ~ 70%，該 N-羥甲基-3-(二甲氧磷鹽基)丙鹽胺耐燃劑濃度為 0g/L ~ 450g/L，焙烘溫度為 180℃，焙烘時間為 240 秒，然後不織布經過中和、皂洗、水洗、烘乾後，再鹼洗、水洗、乾燥、上油及捲取而製成具耐燃功能之天然纖維素不織布，以上所得的各不織布樣品先依 AATCC 135-2004 Option 1 (2)v1 A(i) 4Lb Load 的水洗方法，進行水洗 20 次後，再依美國 ASTM D2863-1995 測試標準進行限氧指數(L.O.I)耐燃試驗，該得出的試驗結果分別依【表九】中樣品編號 F1~F12 所示及依【表十】中樣品編號 T1 ~ T12 所示。

【表九】不同耐燃劑濃度（烘焙溫度均相同為 180℃，烘焙時間均相同為 240 秒）處理之天然纖維素不織布經水洗 20 次後進行限氧指數(L.O.I) 耐燃功能試驗

樣品	纖維素聚合度	耐燃劑濃度(g/L)	水洗 20 次後限氧指數(L.O.I)	試驗效果(有/無)
F1	650	0	15	無
F2	650	100	21	無
F3	650	200	26	輕微
F4	650	300	31	有
F5	650	400	35	有
F6	650	450	36	有
F7	1050	0	15	無
F8	1050	100	21	無
F9	1050	200	26	輕微
F10	1050	300	31	有
F11	1050	400	35	有
F12	1050	450	36	有

【表十】不同耐燃劑焙烘溫度及焙烘時間（耐燃劑濃度均相同為 450g/L）處理之天然纖維素不織布經水洗 20 次後進行限氧指數(L.O.I)耐燃功能試驗

樣品	纖維素聚合度	焙烘溫度 ℃	焙烘時間 (秒)	水洗 20 次後限 氧指數(L.O.I)	試驗效果 (有/無)
T1	650	140	240	21	無
T2	650	160	240	22	輕微
T3	650	180	120	25	輕微
T4	650	180	160	28	有
T5	650	180	200	32	有
T6	650	180	240	36	有
T7	1050	140	240	21	無
T8	1050	160	240	22	輕微
T9	1050	180	120	25	輕微
T10	1050	180	160	28	有
T11	1050	180	200	32	有
T12	1050	180	240	36	有

由上列【表三】、【表四】、【表五】及【表六】中各項耐燃功能試驗結果顯示，本發明之耐燃天然纖維素不織布，當 N-羥甲基-3-(二甲氧磷鹽基)丙鹽胺耐燃劑之含量達 200g/L 以上即可達到限氧指數(L.O.I)值 25 以上，若要符合美國 ASTM D6413-1999 及 ASTM D2863-1995 的測試標準要求，則 N-羥甲基-3-(二甲氧磷鹽基)丙鹽胺耐燃劑之含量要達 350g/L 以上，也就是限氧指數(L.O.I)值要達到 32 以上；故由該【表三】、【表四】、【表五】及【表六】之實例可證明，本發明確實能達到耐燃之功效。

再由【表七】、【表八】、【表九】及【表十】中進行經水洗 20 次後之耐燃功能試驗結果顯示，本發

明經 20 次之水洗處理後，不織布之耐燃功能效果仍然維持原來未水洗前之效果，且同樣能符合美國 ASTM D6413-1999 及 ASTM D2863-1995 的測試標準要求，由此可證明本發明之長效型耐燃纖維素不織布，其耐燃效果遠超過一般市面上所販售以表面塗佈耐燃劑或添加耐燃劑之耐燃不織布。

綜上所述，依本發明製造之耐燃天然纖維素不織布，由於製程中 N-羥甲基-3-(二甲氧磷醯基)丙醯胺耐燃劑與天然纖維素不織布產生交鏈反應，故其經 20 次水洗後，仍能滿足耐燃的要求，且耐燃效果均符合美國 ASTM D6413-1999 及 ASTM D2863-1995 的測試標準要求，再者，本發明另可依 N-羥甲基-3-(二甲氧磷醯基)丙醯胺耐燃劑之添加比例，製成不同規格的耐燃天然纖維素不織布，其纖維強度下降率 $\leq 10\%$ ，且該耐燃天然纖維素不織布使用丟棄後又可被自然分解，而能成為符合環保要求之材料，確具有高度產業利用性，亦符合發明專利之要件，爰依法提出申請。

【圖式簡單說明】

第一圖：係本發明之製造流程圖。

第二圖：係本發明使用之氧化甲基瑪琳
(N-methylmorpholine N-oxide，簡稱

NMMO)化學結構圖。

第三圖：係本發明中熔噴纖維素絲束之作動示意圖。

第四圖：係本發明使用之 N-羥甲基-3-(二甲氧磷醯基)丙醯胺耐燃劑化學結構圖。

【主要元件符號說明】

1-齒輪泵

2-模具

3-紡嘴管

D-黏液

H-熱空氣

七、申請專利範圍：

1. 一種「具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法」，其步驟包含：

(a). 將木漿與氧化甲基瑪琳 (N-methylmorpholine N-oxide, 簡稱 NMMO) 溶劑混合成漿液 (slurry), 另摻入苯基噁唑 (1,3-phenylene-bis 2-oxazoline, BOX) 安定劑, 並使用臥式調漿機, 將前述木漿、氧化甲基瑪琳 (NMMO) 溶劑及苯基噁唑安定劑等一起置入後, 再以 $60^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$ 低溫一起攪碎調漿; 其中, 該木漿是選用纖維素為 α -纖維素含量在 85% 以上之長纖維或短纖維, 且其纖維素聚合度 (degree of polymerization, 簡稱 DP) 為 $500 \sim 1200$;

(b). 使用真空薄膜蒸發器 (Thin Film Evaporator, TFE) 蒸發多餘之水份, 以 $80^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 加熱, 於 5 分鐘內排除水分至 5%~13%, 將纖維素溶解成粘液 (dope);

(c). 以熔噴方式 (meltbrow) 將黏液從紡口擠壓出來形成纖維素絲束;

(d). 噴出水霧使纖維素絲束凝固再生後, 再經水洗、水針軋及乾燥而製成天然纖維素不織布, 其中, 乾燥的溫度為 $100^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$, 時間為 3~5 秒;

(e). 將天然纖維素不織布與 N-羥甲基-3-(二甲氧磷醯基)丙醯胺耐燃劑進行浸軋, 其軋液率為 65%~70%, 該 N-羥甲基-3-(二甲氧磷醯基)丙醯胺耐燃劑

的濃度為 250g/L~450g/L；

(f).浸軋後的天然纖維素不織布依序施以烘乾、烘焙、中和、皂洗、水洗並烘乾；其中，該烘乾的烘乾溫度為 105℃，烘乾時間為 10 秒，烘焙分兩次進行，第一次烘焙的烘焙溫度為 130℃~155℃，烘焙時間為 60 秒~120 秒，接著第二次烘焙的烘焙溫度為 165℃~180℃，烘焙時間為 60 秒~120 秒，該中和使用之鹼液濃度為 50g/L，中和溫度為 20℃~30℃，該皂洗使用之鹼液濃度為 2g/L，該皂洗使用之皂粉為 3g/L，皂洗溫度為 20℃~30℃，皂洗時間為 10 秒；及

(g).最後再經鹼洗、水洗、乾燥及捲取後，即可製得具有長效型耐燃功能之天然纖維素不織布；

其中，該步驟(a)中氧化甲基瑪琳(NMMO)的濃度為 50%~75%；

其製程中溶劑回收之步驟包含：

A.脫色：係以活性碳懸浮方式吸付脫色，未脫色液加入 0.05wt%~0.10wt%吸附性和懸浮性良好的活性碳粉末，用鼓風混合吸附複和靜置懸浮吸附交替處理，其兩者之處理時間比例為 1:3 至 1:6，處理時間 8 小時以上即成；

B.過濾：係採用二階段過濾，第一階段粗濾用一般濾芯式過濾器，並將助濾劑除預佈於濾芯表面之外，另在未濾液中加入 0.03wt%~0.05wt%，促使未濾液含有少量膨鬆助濾劑，該助濾劑的組成比

例為矽藻土：纖維素＝4：1，於粗濾完成後將濾渣殘液離心、脫水、回收，其脫水後的濾渣助濾劑並再回收使用一次，而第二階段精濾係使用精密過濾器 UF 為之；

C.濃縮：當纖維產量較少時：係採用三效濃縮方式，其除水每噸約需蒸汽用量 0.5 噸，其蒸汽消耗高，但電力消耗較小；當纖維產量稍大時：則採用 MVR 濃縮方式，其除水每噸約需蒸汽 0.003～0.03 噸，其蒸汽消耗低，但電力消耗稍大，該二種濃縮方式所產生的濃縮液和冷凝水均全部回收；其中，濃縮液可供製程溶劑之用；冷凝水可供原絲水洗之用；及

D.精製：係採用 80℃ 低溫氧化和中和還原，用 35% H_2O_2 為氧化劑、85% $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 為中和還原劑，再用電位滴定法測定氧化還原之結果，其 NMM 含量可降到 10ppm 以下，並可提高 NMMO 純度和減少損耗。

- 2.如申請專利範圍第 1 項所述之「具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法」，其中，該步驟(g)中之捲取速度為每分鐘 2～200 公尺。
- 3.如申請專利範圍第 1 項所述之「具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法」，其中，該步驟(b)中黏液的纖維素含量為 6wt%～15wt%。
- 4.如申請專利範圍第 1 項所述之「具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法」，其中，該步驟(b)中黏液的

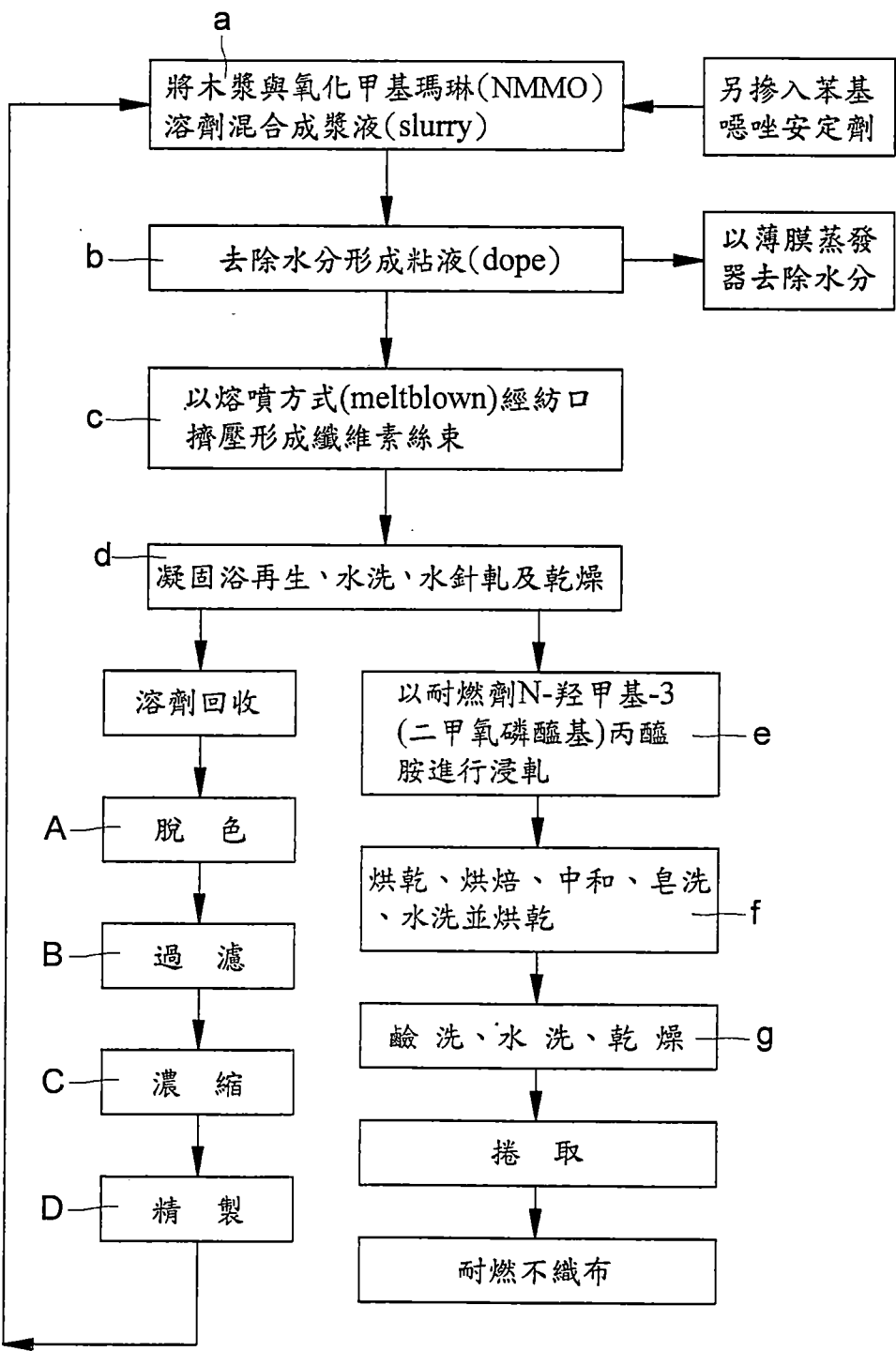
黏度為 300～3000(poise)。

- 5.如申請專利範圍第 1 項所述之「具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法」，其中，該步驟(b)中黏液的透光指數為 1.470～1.495。
- 6.如申請專利範圍第 1 項所述之「具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法」，其中，該步驟(b)中黏液的熔融指數為 200～1000。
- 7.如申請專利範圍第 1 項所述之「具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法」，其中，步驟(g)所製得之天然纖維素熔噴不織布，其纖維素不織布之基重為 $10\text{g/m}^2 \sim 300\text{g/m}^2$ 。
- 8.如申請專利範圍第 1 項所述之「具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法」，其中，步驟(g)所製得之天然纖維素熔噴不織布，其纖維纖度為 $1 \sim 15\mu\text{m}$ 。
- 9.如申請專利範圍第 1 項所述之「具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法」，其中，步驟(g)所製得之天然纖維素熔噴不織布，其不織布的機械方向(MD)拉伸強度為 15kgf 以上，垂直方向(CD)的拉伸強度則為 8kgf 以上。
- 10.如申請專利範圍第 1 項所述之「具耐燃功能之天然纖維素熔噴不織布的製法」，其中，該步驟(f)中皂洗使用之鹼液係為氫氧化鈉 (NaOH) 或碳酸鈉 (Na_2CO_3)。
- 11.如申請專利範圍第 1 項所述之「具耐燃功能之天然

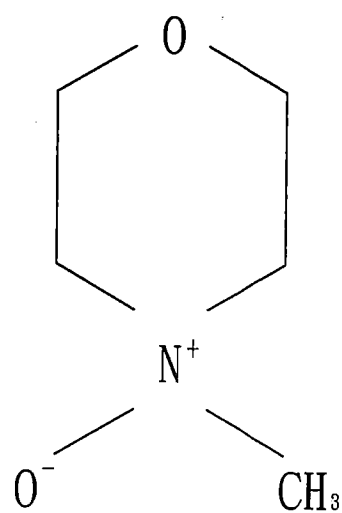
2016年11月11日修正替換

纖維素熔噴不織布的製法」，其中，該步驟(g)中鹼洗使用之鹼液係為氫氧化鈉 (NaOH) 或碳酸鈉 (Na_2CO_3)。

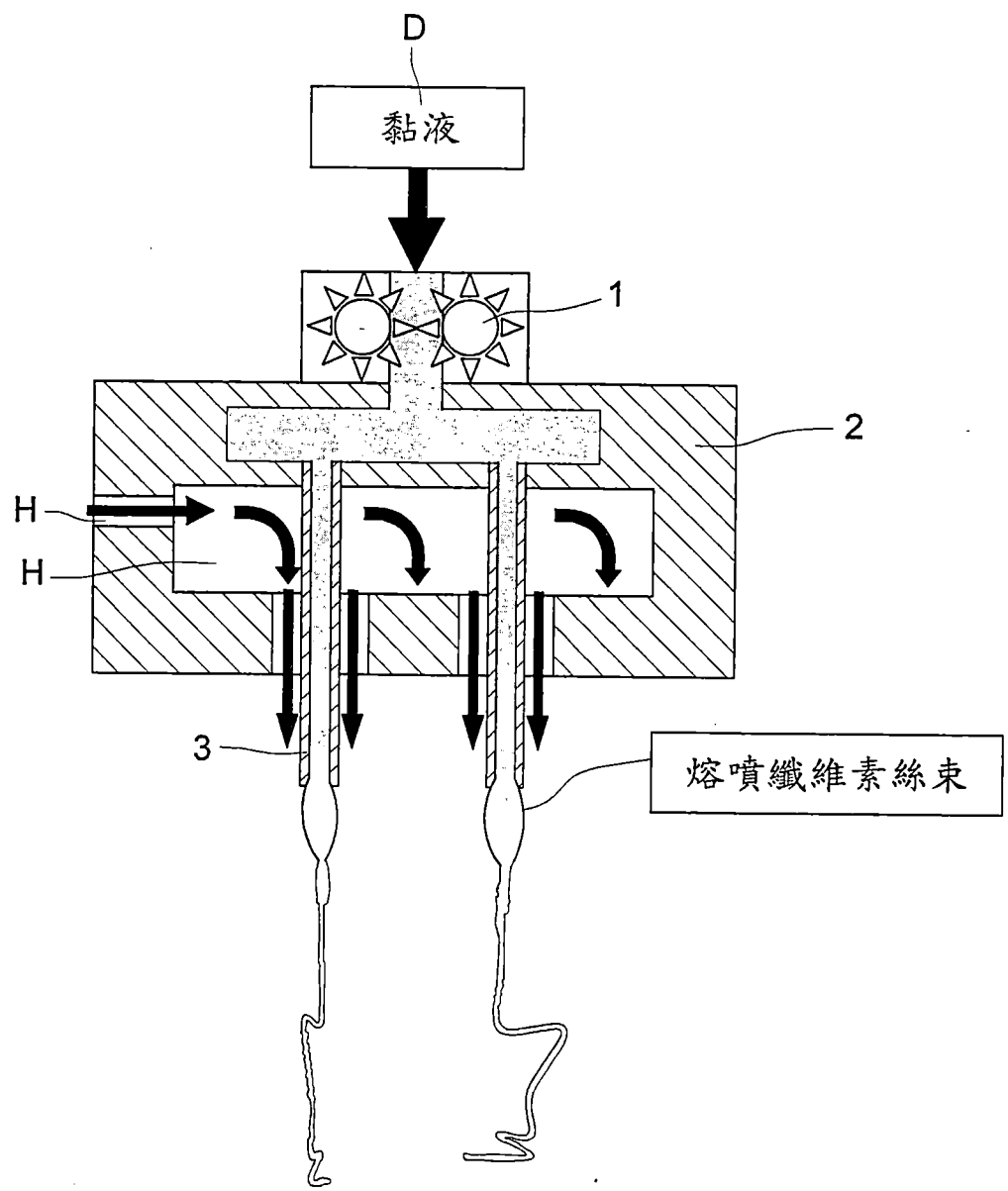
八、圖式：



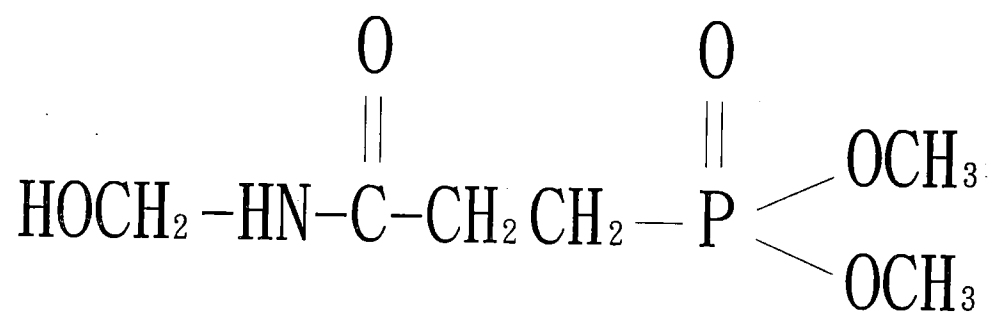
第一圖



第二圖



第三圖



第四圖