

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

本案已向：

美 國（地區） 申請專利，申請日期： 案號 ，☒有 ☐無主張優先權

2001.04.20 60/285,632

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

五、發明說明（1）

發明背景

本發明關係一種製自聚合物溶液之高表面積微孔纖維，尤其是用於過濾用途之高表面積纖維，其表面微小孔穴是用於保持固體及/或液體測試劑作選擇性過濾而減少某些煙霧成分。

當應用於香煙濾嘴之醋酸纖維素(CA)纖維是製自乾紡方法，使20-25%之CA丙酮溶液經由紡絲嘴或噴嘴之底孔而被抽拉或榨取，且在大約5-10米長之長紡柱中除去丙酮溶劑而緩慢收縮成為最後之纖維形狀，在柱內以加壓之熱空氣氣流乾燥，如此所形成之纖維，隨其所通過而被抽拉或榨取之孔形而有”R”、“I”、“Y”，和”X”字形之截面，具有連續之芯部橫截面，因受熱之影響，相對限制外表面積。

發明概述

所以，本發明之一項目的是以形成微孔穴於由聚合物溶液所製纖維而增加外表面積，適用於留滯固體及或液體試劑作選擇性過濾而減少諸如香煙之煙草製品內某些煙霧成分。

本發明之另一目的是一種產生高表面積纖維之方法，使用於諸如香煙之煙草產品之過濾用途。

本發明之再另一目的是一種從聚合物溶液產生高表面積纖維之方法，其在纖維表面上之微細孔穴是用於留滯固體及/或液體試劑供作選擇性過濾而減少煙草製品中某些煙霧成分。

根據本發明，可使從乾紡法之紡絲嘴抽拉聚合物溶液。一種快速蒸發法，以減壓施於已在空氣紡柱中作某一程度

五、發明說明（2）

乾燥後之纖維初型，在其間纖維表面已形成聚合物之乾燥皮層。在此皮層內中殘留之溶劑或吹泡劑份量在減壓之下曝露或爆開，通過各微孔途徑迅速離開纖維，留下具有微孔洞穴和內部空隙容積之高表面積纖維。對於醋酸纖維素，在蒸發程序中，所需蒸發溫度在 60℃ 以下，得以維持因而形成之微孔於纖維表面。

此方法可被延用於醋酸纖維素以外之聚合物材料以及丙酮以外之溶劑和所謂爆開用劑。而且，適合之纖維為從熔融聚合物之濃液所得且在冷卻硬化外皮層內夾有空氣之纖維。低溫蒸發法可以應用於生產線上或批式狀況。

圖式簡單說明

除了上述，本發明之新穎特點和優點，對於一般熟悉此技術之人士，從如后詳細說明之閱讀，結合附圖，將為顯而易見，各圖之相似參考編碼是指相似之構件，其中：

第 1A 圖為根據本發明實施例 1 所產生纖維之顯微表面影像；

第 1B 圖為根據本發明實施例 1 所產纖維之顯微橫截面圖；

第 2 圖為根據本發明實施例 2 所產纖維之顯微表面影像；

第 3 圖為根據本發明實施例 3 所產纖維之顯微表面影像；

第 4 圖為根據本發明實施例 4 所產局部乾燥之纖維顯微表面影像；

第 5 圖為根據本發明實施例 4 所產，乾燥於大約為 65℃ 之纖維顯微表面影像；

五、發明說明 (3)

第 6A 圖為根據本發明實施例 4 所產，乾燥於大約 45-55℃ 之纖維顯微表面影像；和

第 6B 圖為第 6A 圖所示纖維之顯微橫截面圖。

發明詳細說明

以下是本發明之特點與實施例。

- A. CA/丙酮溶液之製備。於裝有機械攪拌和玻璃塞之 100 毫升三頸圓底燒瓶內，加入 50 毫升丙酮 (Fisher Scientific, 99.6%)，然後在中度攪拌中加入 11.88 克 CA 絲束纖維。加入後，塞住瓶子，所加纖維過夜慢慢溶入溶劑而形成均勻的白色黏稠溶液。
- B. 以乾紡法形成纖維。將 10 毫升如上之溶液經由裝有塑膠管之塑膠針管慢慢移入 10 毫升之擠壓筒內，然後將筒置於一 DACA9 毫米型號 40000 之活塞擠押機上。用圓的單孔 0.75 毫米模頭，於室溫用 20 毫米/分之溶塞速度擠押。所擠出纖維在垂直跌落於 21 厘米之溶劑透氣距離後，收集於一鋁盆內。透氣距離中由兩個空氣吹噴小口和一排氣煙箱構成。殘餘溶劑在真空烘箱內以高真空或在煙箱內以高速空氣流快速蒸發。

實施例 1 於真空下在 60℃ 乾燥後所得之纖維

在此實施例中，如上之纖維收集於金屬盆內，然後置於 60℃ 之真空烘箱內。在此烘箱內經過一乾冰阱用機械泵產生高真空。所夾含之溶劑迅速被蒸發而在纖維表面形成微孔。第 1A 圖和第 1B 圖表示所形成纖維在 60℃ 真空下乾燥 20 分鐘後之顯微表面和橫截面。顯然所形成之孔，直

五、發明說明（4）

徑約為 1 微米。各孔是如此細小，所以只能用 1000 倍影像觀察 (1 微米/格) 而不能用 400 倍 (2.5 微米/格) 觀察。微孔結構在貯存超過 3 個月時發覺仍為穩定。

此實施例中之纖維樣品因為是收集並乾燥於水平位置，不能維持其在第 1A 圖和第 1B 圖所示的圓形橫截面。其為以各向異性而收縮成為 25-100 微米橫截面尺寸之扁平狗骨狀。若在程度中以垂直而不接觸予以處理，可以使纖維收縮成為圓形橫截面。此實施例和如下各實施例只是用於說明改變醋酸纖維素纖維之表面多孔性，並非用以限制本發明之範圍。所成多孔纖維可以是任何橫截面形狀。

實施例 2 由較低溫蒸發法所得之多孔纖維

在此實施例中，如上所紡纖維樣品再乾燥於不加熱之程序。殘存溶劑以迅速泵抽而除去於無熱之真空烘箱內，或高度通風之煙箱內於室溫經過 25 分鐘。所得樣品之典型表面影像見於第 2 圖。較大之孔，直徑達 3 微米，甚至可在 400 倍影像中看見。顯然，在纖維表面最後之孔性形狀中，溫度和壓力扮演明顯之角色。

實施例 3 用固體碳酸氫銨 (AHC) 試劑之實驗

碳酸氫銨 (HN_4HCO_3 , AHC) 在多孔塑膠之製造中是已知之發泡劑，在約 60°C 分解而產生 CO_2 、 HN_3 和 H_2O 。在此實施例中，此劑以固體形狀在纖維內形成大孔。製備之執行和纖維之抽紡如同實施例 1。實驗始於混合 2.0 克固體 AHC 粉劑 (Aldrich, 99%) 和 40 毫升如實施例 1 所述之醋酸纖維素之丙酮溶液。以機械攪拌過夜後，所有固體粒子

五、發明說明 (5)

已混入於溶液內。然後取 10 毫升此種混合物抽紡於 DACA 活塞擠押機內。若用 1.25 毫米模頭，不能抽出連續的細絲。若用 0.5 毫米圓形截面之模頭，於 30.4 毫米/分之速度，所成連續細絲在經過 130 厘米長之跌落距離後，以人工收捲於一 80 毫米之線軸上。然而，在通過模頭之前，於筒管底部發現有大的固體粒子沈積。此可能是只有少量之試劑實際通過模頭而配合於此狀況中之纖維。在分解試劑並在約 60°C 溫度真空下除去殘存溶劑 25 分鐘後，在纖維表面所見細孔直徑最大 2.5 毫米，如第 3 圖所示。在此實施例中所形成細孔因有小量發泡劑存在而遠大於在實施例 1 中者。為求更大之效果，另外之發泡劑必須通過模頭而不分裂纖維，此可採用次微米固體細粒形狀或溶解形狀之吹泡劑予以配合，如以下之實施例。

實施例 4 用溶解之碳酸氫銨(AHC)試劑之實驗

- A. $\text{HN}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 溶液之製備。於室溫在磁攪拌中緩慢加入 2.0 克如上之 AHC 固體進入含有 10.0 克蒸餾水之燒杯內。固體粒子溶解後，所成溶液在低溫貯存於經封口之瓶中。
- B. 含 $\text{NH}_4\text{HCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 之 CA/丙酮溶液之製備。於一裝有機械攪拌和玻璃塞之 100 毫升三頸圓底燒瓶中，加入 50 毫升丙酮(Fisher Scientific, 99.6%)，並在中度攪拌下加入 12.5 克 CA 絲束纖維。加妥後，塞住瓶子，所加纖維慢慢溶入溶劑內，經過夜形成白色黏液。然後，在劇烈機械攪拌下以 1 毫升如上所製 AHC 溶液

五、發明說明（6）

加至溶液內。加入之後，在使用前繼續溫和攪拌混合物至少 1 小時。

C. 形成具有大孔纖維之乾燥紡絲程序。用塑膠針筒經由一塑膠管將 10 毫升如上之溶液轉移至一 10 毫升之擠押管筒內，然後將管筒裝於 DACA40000 型 9 毫米活塞擠押機內，有一 1.5 毫米圓形單孔模頭，並擠押於室溫和 20 毫米/分之活塞速率。擠出之纖維在垂直跌落於 130 厘米之預乾距離之後被收集於一鋁盤中，預乾距離是結合兩個空氣吹噴嘴和一個排氣抽風煙箱而構成。由於在混合物內之 AHC 分解，在此部份乾燥之樣品表面上所觀察達 5-10 微米直徑之大微孔，如第 4 圖所示。然而，因為殘餘溶劑之存在，此結構並不穩定。在大氣壓力室溫中貯存之後，因鬆弛而回復至具有較小微孔比較穩定之結構。

為求充份除去殘餘溶劑，105.6 毫克如上所收集之纖維進一步處理於自 60-65°C 溫度之真空烘箱內 30 分鐘，約有 6% 之殘餘溶劑被除去後，獲得 99.6 毫克之乾燥纖維。纖維表面如第 5 圖所示。由於加熱，原有大微孔之部位因聚合物鏈之運動而被破壞，鬆弛回復至與實施例 1 相似者，成為具有約 1 微米直徑之較小微孔。其有趣者，若干超大微孔，直徑為 10-15 微米者，在此程序中留存。

為了維持所形成之多孔結構，纖維應處理於較低之溫度和較短之時間而在高真空之下。殘餘溶劑(約 5-7%)可在高真空烘箱內於約 50°C 處理 5 分鐘而被有效除去。例如，

五、發明說明（7）

1.7580 克之上述部份乾燥之纖維，在真空烘箱內於 45-50 °C 只處理 5 分鐘，得到 1.6333 克之乾燥纖維。如第 6A 圖和第 6B 圖所示。直徑自 3-5 微米之大微孔形成於乾燥之纖維表面。此多孔結構亦已發現在室溫長時間貯存中仍為穩定。

總而言之，以上各實施例表明直徑自 1-15 微米之微孔可以用迅速蒸發殘存溶劑，或在乾紡程序中或其後吹送氣體經過纖維表面皮層，予以形成。此等微孔提供較高的可用接觸表面積，供使纖維接觸氣相吸附物，並且提供內部的纖維空間以容納供過濾用途所添加之吸附劑/試劑。為求保持所形成微孔大於 1 微米直徑，以減壓之低溫蒸發程序為佳。

四、中文發明摘要（發明之名稱：得自聚合物溶液之高表面積微孔纖維）

纖維是用乾紡法經過紡絲嘴抽拉或擠抽纖維素乙酸酯之丙酮溶液而產生。在所形成之纖維乾燥至某一程度之後，施加真空至如此所成之纖維。乾燥之外皮層被形成，且真空造成皮層內面溶劑爆發或爆開而沿微孔途徑離去，因而產生具有微孔洞穴和內部空隙容積之高表面纖維。如此之微洞穴特別適用於滯留在香煙濾嘴內之固體及/或液體試劑，供作選擇性過濾各種煙霧成分。

英文發明摘要（發明之名稱：HIGH SURFACE AREA MICRO-POROUS FIBERS FROM POLYMER SOLUTIONS）

Fibers are produced from an acetone solution of cellulose acetate by pulling or extruding such material through a spinneret in a dry spinning process. A vacuum is applied to the thus formed fibers after a certain degree of drying. A dried outer skin is formed, and the vacuum causes the solvent inside the skin to explode or pop and exit the fiber along micro-porous paths thereby producing high surface area fibers with micro-porous cavities and internal void volume. Such micro-cavities are particularly useful for retaining solid and/or liquid reagents in a cigarette filter for selective filtration of various smoke components.

93 年 10 月 27 日

修正
補充

公告本

I236878

申請日期	91-04-15
案 號	91107583
類 別	A24D3/06 D21B1/00

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 (93 年 10 月修正)

一、發明 新型名稱	中 文	得自聚合物溶液之高表面積微孔纖維
	英 文	HIGH SURFACE AREA MICRO-POROUS FIBERS FROM POLYMER SOLUTIONS
二、發明 創作人	姓 名	1. 楚理新 (Lixin Xue) 2. 肯特 B 寇勒 (Kent B Koller) 3. 高奎翁 (Qiong Gao)
	國 籍	1. 美國 2. 美國 3. 中國
	住、居所	1. 美國維吉尼亞州 23112 密德羅申漢茲門伍德路 14307 號 2. 美國維吉尼亞州 23838 紫斯特菲泰道 8401 號 3. 美國紐約州 11021 中南尼克路大尼克 3R 公寓 150 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	菲利浦莫里斯製品股份有限公司 (Philip Morris Products Inc.)
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國維吉尼亞州 23234 里乞蒙商業路 3601 號
	代 表 人 姓 名	A. 史蒂文羅伯斯

六、申請專利範圍

第 91107583 號「得自聚合物溶液之高表面積微孔纖維」
專利案

(93 年 10 月修正)

六 申請專利範圍

1. 一種醋酸纖維素纖維，其外表面區域具有許多微孔洞穴，其中該洞穴係自纖維表面的孔延伸至纖維芯部，該孔具有 1 至 $15\mu\text{m}$ 的直徑且纖維具有一部份內部空隙容積。
2. 一種香煙濾嘴元件，含有許多醋酸纖維素纖維，這些纖維之外表面區域具有許多微孔洞穴，其中該洞穴係自纖維表面的孔延伸至纖維芯部，該孔具有 1 至 $15\mu\text{m}$ 的直徑，而且固體及 / 或液體試劑被滯留於微洞穴之內，以供選擇性過濾煙草煙霧。
3. 一種製備醋酸纖維素纖維之方法，包括使醋酸纖維素之丙酮溶液通過一紡絲嘴而形成纖維；部份乾燥所形成之纖維以產生皮層於纖維之外表，並在溫度低於 65°C 下施加真空於所形成之纖維 5 至 30 分鐘，進而使在所成纖維內之丙酮爆發或爆開，並沿著形成於纖維外表面上並延伸至纖維芯部之微孔洞穴所構成之微孔途徑，經過皮層而離開纖維。