

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08B 1/00

C08L 1/02

D01D 1/02 C08J 3/09

//C08L3: 02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95193688.3

[45] 授权公告日 2001 年 12 月 12 日

[11] 授权公告号 CN 1076023C

[22] 申请日 1995.5.23

[21] 申请号 95193688.3

[30] 优先权

[32] 1995.4.19 [33] AU [31] A673/1995

[86] 国际申请 PCT/AT95/00099 1995.5.23

[87] 国际公布 WO96/33221 德 1996.10.24

[85] 进入国家阶段日期 1996.12.19

[73] 专利权人 连津格股份公司

地址 奥地利连津格

[72] 发明人 S·齐凯利 P·兴特霍尔泽

[56] 参考文献

CN1042165A 1990.5.16

US4246221 1981.1.20

US4416698 1983.11.22

WO93/19230A 1993.9.30

WO94/06530A 1994.3.31

WO94/28217A 1994.12.8

WO95/07811A 1995.3.23

审查员 朱芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘元金 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 纤维素悬浮液的生产方法

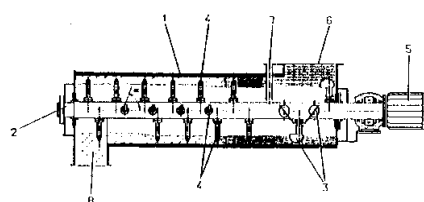
[57] 摘要

本发明涉及一种生产纤维素在液态含水氧化叔胺中的悬浮液的方法,其中将粉碎的纤维素与所述液态含水氧化叔胺混合,其特征在于

(A)使所述粉碎的纤维素与液态含水氧化叔胺接触,制得第一混合物,以及

(B)利用机械作用使该第一混合物在一个表面上展开成一层并将其沿着该表面输送,同时彻底地混合,直至生成均匀的悬浮液,然后将其从该表面上引出,

(C)步骤(A)与步骤(B)是连续进行的。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权利要求书

1.一种生产纤维素在液态含水氧化叔胺中的悬浮液的方法,其中将粉碎的纤维素与所述液态含水氧化叔胺混合,其特征在于

5 (A)使所述粉碎的纤维素与液态含水氧化叔胺接触,制得第一混合物,以及

(B)利用机械作用使该第一混合物在一个表面上展开成一层并将其沿着该表面输送,同时彻底地混合,直至生成均匀的悬浮液,然后将其从该表面上引出,

(C)步骤(A)与步骤(B)是连续进行的。

10 2.按照权利要求1的方法,其特征在于,作为所述液态含水氧化叔胺,使用的是一种氧化叔胺的水溶液。

3.按照权利要求1的方法,其特征在于,作为所述液态含水氧化叔胺,使用的是一种熔融的氧化叔胺水合物。

15 4.按照权利要求2或3中之一的的方法,其特征在于,使用温度为 $50\sim 85^{\circ}\text{C}$ 的液态含水氧化叔胺。

5.按照权利要求1~3中之一的的方法,其特征在于,将液态含水氧化叔胺沿着该表面输送1~5分钟。

6.按照权利要求1的方法,其中所述方法在下述装置中进行:该装置包括装有搅拌装置的可间接加热或冷却的容器,所述容器是一个圆筒形容器
20 (1),装有沿中心线布置的转子(2),转子上带有搅拌元件(3,4),所述搅拌元件与转子(2)的轴线间夹有倾角 α ,用于将纤维素与同其接触的液态含水氧化叔胺混合并推动物料前进,搅拌元件(3,4)与容器的内壁的径向距离不大于20毫米,在容器(1)的上部设有粉碎纤维素和液态含水氧化叔胺的进料口(6,7),在容器的下部设有均匀悬浮液的出料口(8)。

25 7.按照权利要求6所述的方法,其中倾角 α 为可调的。

说明书

纤维素悬浮液的生产方法

5

本发明涉及一种制造纤维素在液态氧化叔胺中的悬浮液的方法，以及生产纤维素模塑体，例如软片、纤维及薄膜的方法。

几十年来，一直在探索能够替代目前广泛使用的粘胶法的纤维素模塑体生产工艺。作为一种令人感兴趣的主要原因之一在于对环境影响较小的替代方案，已发现将纤维素不经生物化地溶解在有机溶剂中，然后由这种溶液挤出成为模塑体，例如纤维、软片及薄膜的方法。如此挤出的纤维已由 BISFA(国际人造纤维标准化局)定名为 Lyocell 这一属名。根据 BISFA 标准，有机溶剂应理解为一种有机化学品与水的混合物。

已发现，作为有机溶剂，一种氧化叔胺与水的混合物特别适合于生产纤维素模塑体。作为该氧化胺，使用的主要是 N-氧化-N-甲基吗啉(NMMO)。其他的氧化胺公开在，例如 EP-A-0 553 070 中。生产可模塑的纤维素溶液的方法是已知的，例如可参见 EP-A-0 356 419。

在 US-A- 4,246,221 中，公开了一种以纤维素在液态的、含水 N-氧化-N-甲基吗啉(NMMO)中的混合物为原料之一制造可纺纤维素溶液的氧化胺工艺。按照这一工艺，在间歇操作的混合装置中制备一种纤维素在含水氧化胺溶液中的悬浮液，将该混合物在减压下加热，同时抽出水，制备成第一溶液，该溶液经过滤及在挤塑机中进行后加工之后，转化为一种可模塑的溶液。该已知工艺的一个缺点在于用该混合机制备纤维素悬浮液时是不连续的。这种不连续的起始步骤使得整个氧化胺过程也不能连续进行，这是不利的，因为任何一种诸如纺制纤维的模塑过程最好连续地进行。

从 WO 94/28217 得知一种生产以纤维素为主要成分的预混物的方法，由这种预混物可制备出可模塑纤维素溶液。按照该方法，粉碎的纤维素及氧化胺溶液被加入到一个卧式圆筒形混合室中，该室内装有一个转子，上面沿轴向间隔排列着搅拌元件。对该混合室中的混合物搅拌是通过让其中的转子以每分钟 40~80 转的速度旋转实现的。优选的是，让混合室中的混合物维持在 65 °C 以上的温度。然而这种方法存在着如下的缺点：

1.该过程很费时，原因之一是该氧化胺溶液与纤维素不能同时地加入到

该混合室中，必须前后顺序地加入。

2.该方法的另一个缺点是只能间歇地进行，而每一批需要大约 21 分钟。

3.由于过程是不连续的，为了将纤维素/氧化胺混合物连续地输送到生产纤维素溶液并将其连续地输送到例如纺丝机的一种设备中，就必须有两个这样的混合机在运转。

4.使用两个混合机就意味着在混合机与纺丝机之间的每一样设施，例如储罐、管道、泵、过滤器等，也都必须准备双份，这显然在技术上和资金上都是额外的负担。

5.另一个缺点在于，每一批需要处理数量比较大的氧化胺。如此大的数量蕴藏着安全上的风险，因为氧化叔胺不稳定，容易在高温下分解。

6.况且，间歇操作的混合机难以排净。

因此，本发明的目的是提供一种没有上述缺点的方法，按照这种方法，可以一步并且高速率地由粉碎纤维素及含水氧化胺溶液生产出均匀的纤维素悬浮液，此均匀的纤维素悬浮液可以作为氧化胺工艺的一种原料。

按照本发明的制造纤维素在液态含水氧化叔胺中的悬浮液的方法，其中粉碎的纤维素与液态含水氧化叔胺互相混合，其特征在于

(A)使所述粉碎的纤维素与液态含水氧化叔胺接触，制得第一混合物，以及

(B)利用机械作用使该第一混合物在一个表面上展开成一层并将其沿着该表面输送，同时彻底地混合，直至生成均匀的悬浮液，然后将其从该表面上引出，

(C)步骤(A)与步骤(B)是连续进行的。

本发明是根据如下的发现提出的，即由于采用了膜技术，特别是薄膜技术，可以简单而省时地制造出均匀的纤维素悬浮液。

另外还显示，在本发明的工艺中，可以随同纤维素一起方便而均匀地加入助剂，例如稳定剂、分散剂、纺丝助剂、活性改进剂、无机或有机添加介质(硫酸钡、活性炭、二氧化硅、羧甲基纤维素、改性剂(聚乙二醇)，以及其他聚合物，例如尼龙；染料。这对于使这些助剂发挥出其最大的效果是举足轻重的。况且，已经表明，这样的加入方法不会减慢均匀悬浮液的生产速度。

本发明方法的另一个优点是，用以悬浮该粉碎的纤维素的液态含水氧化叔胺，可以使用室温下为液态的氧化叔胺水溶液，也可以使用熔融的氧化叔胺水合物。

在按照本发明的工艺中，所使用的液态含水氧化叔胺的温度范围优选地为 50~85 °C。

按照本发明的方法，优选地沿着该表面将该纤维素输送 1~5 分钟。这就表示，在几分钟之内就已经能够连续地获得均匀形式的纤维素悬浮液。因此，本发明的方法大大简化了氧化胺工艺。

本发明还涉及一种用于实施本发明方法的装置的用途，该装置包括装有搅拌装置的可间接加热或冷却的容器，所述容器是一个圆筒形容器，装有沿中心线布置的转子，转子上带有搅拌元件，所述搅拌元件与转子的轴线间夹有倾角 α ，用于将纤维素与同其接触的液态含水氧化叔胺混合并推动物料前进，搅拌元件与容器的内壁的径向距离不大于 20 毫米，在容器的上部设有粉碎纤维素和液态含水氧化叔胺的进料口，在容器的下部设有均匀悬浮液的出料口。

优选的是，采用其中的倾角 α 可调的装置。

本发明进一步涉及一种生产可模塑纤维素溶液的方法，其特征在于，在蒸出水的情况下同时使按照本发明生成的均匀悬浮液转变为一种可模塑纤维素溶液。该纤维素溶液的制造方法是在一种薄膜处理设备内方便地进行的。这样一种方法，例如可参见 EP-A-0 356 419 中。薄膜处理设备的具体实例，例如有所谓挤膜机，如由 Buss AG 公司(瑞士)制造的。薄膜处理设备还公开在 DE -OS 2 011 493 中。

1994 年公开的 WO 94/06530 采用从 EP-A-0 356 419 获悉的薄膜技术，以纤维素在氧化叔胺水溶液中的混合物为原料制成一种可模塑溶液。该方法是使用挤膜机进行的，该机器类似于 EP-A-0 356 419 中所描述的实施例。WO 94/06530 的目的是为了节能，为到达这个目的它建议降低转子的转速。

此外，本发明还涉及一种生产纤维素模塑体的方法，其要点是，将按照本发明制造的纤维素悬浮液转变为可模塑纤维素溶液，随后以基本上已知的方式将该溶液加工成软片、纤维、薄膜或其他模塑体。

通过自动加料装置可将按照本发明制备的悬浮液直接喂入挤膜机，在此机中，物料转变为溶液。排气挤塑机也适用于制备这种溶液。然而在后一种情况下，悬浮液必须是浓缩状态的，因为排气挤塑机的蒸发能力要小得多。也可以采用其他手段将按照本发明制备的悬浮液转变为纤维素溶液。而且，在转变为溶液之前，可以对悬浮液施行附加的研磨步骤。

下面通过附图来说明一种装置，其中按照本发明的方法可以按照一种特

别适合的方式得到实施。该附图示意地表示出一个本发明使用的混合机的构造。这种混合机由，例如 Draiswerke 公司(Mannheim，德国)商业化制造，即品名为 K-TT 的环层混合机。

该图示意地表示出一台卧式安装的混合机的纵剖面，基本上由一个圆筒形容器 1 组成，它带有双层夹套，用于对被加工的材料进行间接加热或冷却，一个沿中心线布置在容器 1 内部的转子 2，它上面装有输送桨叶 3 和针状元件 4。转子 2 由马达 5 驱动。

粉碎纤维素经进料口 6 进入圆筒形容器 1，被输送桨叶 3 截获并送入容器 1 的内部，转子 2 旋转得很快，以致粉碎的纤维素由于离心力的作用，被输送桨叶抛至该容器的圆筒形壁上，以薄层的形式被输送到容器 1 的内部。

液态含水氧化胺溶液经过进料管 7 进入容器。进料管 7 一直延伸到非常靠近转子 2 并位于相邻的输送桨叶及针状元件之间的间隙处，以便转子 2 的旋转不受到阻碍。由于离心力的作用，氧化胺溶液被径向地朝外抛，首先润湿了纤维素，结果形成混合物。这种润湿的状态在附图中由剖面线表示。依靠这种混合强度和氧化胺溶液与纤维素的比例，随着混合物沿容器 1 的内壁输送，便形成均匀的悬浮液，然后经过出料口 8 排出，该物料既可以直接用于制造纤维素溶液，也可以经过随后的加工，例如研磨步骤，以后再制成溶液。

针状元件 4 在一定程度上朝着转子 2 的轴线倾斜，因此具有输送悬浮液的能力。重要的是转子以极高的速度旋转，以致纤维素/氧化胺混合物被抛至器壁，在上面形成一层。假设容器的半径为例如 15 厘米，则要形成层状料所需要的典型转数为约每分钟 700 转。

下面将结合实例，更详细地说明本发明。

实例

在制造悬浮液时，使用了 Draiswerke 公司(Mannheim，德国)制造的所谓 K-TT 80 环层混合机(不锈钢质)。这种混合机的工作方式如同上面结合附图所作的说明。

每小时向环层混合机中连续加入 55 千克粒径不大于 4 毫米的粉碎纤维素和 375 千克含有 75%(质量)NMMO 的水溶液。用温度为 75 °C 的水作为加热介质。环层混合机内部为常压。转子的转速为每分钟 700 转。

每小时从环层混合机可获得 430 千克干物料浓度为 12.8%(质量)纤维

素、温度为 65 °C 的均匀悬浮液。

向按照 EP-A-0 356 419 中所述方法的 Buss HS 0200 型挤膜机中，以 430 千克/小时的速率加入温度为 75 °C 的由环层混合机制造的悬浮液，在挤膜机中，物料转变为纤维素含量为 15.0% 的可模塑溶液。挤膜机的加热表面采用 142 °C 的饱和蒸汽加热。挤膜机中转子的圆周速度为 4 米/秒，压力为 50 毫巴。每小时抽出的水蒸气为约 63 千克。

采用上述的工艺参数，从挤膜机中每小时可取出大约 367 千克、温度为 105 °C 的可模塑纤维素溶液。

得到的可模塑溶液不含任何未溶解纤维素粒子(显微镜分析)，经过排气，可以按照本申请人分别在 WO 93/19230 和 WO 95/07811 中已公开的方法容易地加工成纤维和薄膜。

纤维素在环层混合机中的停留时间为 2 分钟。这就是说，采用本发明的方法只需要几分钟就可以从原料纤维素和氧化胺溶液制造出均匀的悬浮液，这种悬浮液可容易地转变为可模塑纤维素溶液。

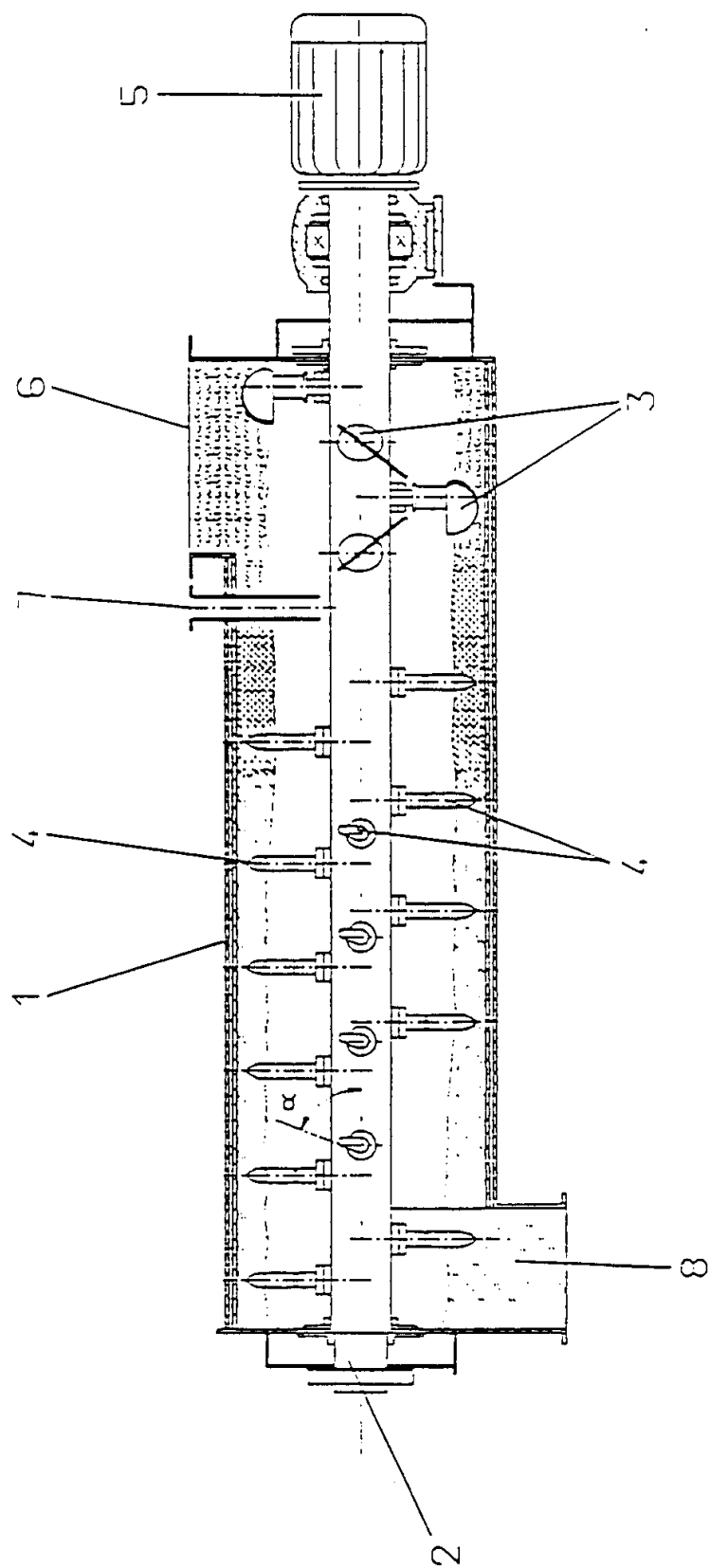


图 1