



(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 I547609 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：102131065

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 08 月 29 日

(51)Int. Cl. : **D01F2/10 (2006.01)**(71)申請人：財團法人紡織產業綜合研究所(中華民國) TAIWAN TEXTILE RESEARCH  
INSTITUTE (TW)

新北市土城區承天路6號

陳偉樑(中華民國) CHEN, WEI LIANG (TW)

臺中市南屯區大墩四街103號

(72)發明人：戴崇峰 DAI, CHUNG FENG (TW)；彭兆群 PENG, CHAO CHUN (TW)；郭明智  
KUO, MING CHIH (TW)；陳偉樑 CHEN, WEI LIANG (TW)

(74)代理人：詹銘文；葉璟宗

(56)參考文獻：

CN 101187081A

CN 103147144A

許海霞等，"纖維素新溶劑的研究進展"，【合成纖維】，第9期，2006/9/25

審查人員：張玉台

申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 13 頁

(54)名稱

高濃度纖維素紡絲液的製備方法及不織布的製作方法

PREPARATION METHOD OF HIGH CELLULOSE CONCENTRATION SPINNING DOPE AND  
MANUFACTURING METHOD OF NON-WOVEN FABRIC

(57)摘要

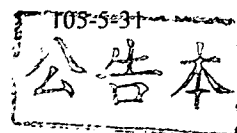
一種高濃度纖維素紡絲液的製備方法，包括使質子酸鹽和纖維素材料溶解於包括二甲基亞砜和N-甲基嗎啉-N-氧化物的溶劑中的步驟，其中溶劑與纖維素材料的用量比以重量計為90：10~75：25，纖維素材料與質子酸鹽的用量比以重量計為100：0.1~100：1，且在溶劑中二甲基亞砜所佔的比例以重量百分比計大於N-甲基嗎啉-N-氧化物所佔的比例。

Provided is a preparation method of a high concentration spinning dope including a step of dissolving a Bronsted acid salt and a cellulosic material into a solvent, wherein the solvent includes dimethyl sulfoxide (DMSO) and N-methylmorpholine N-oxide (NMMO). The ratio of the usage of the solvent and the cellulosic material is 90:10 to 75:25 by weight; the ratio of the usage of the cellulosic material and the Bronsted acid salt is 100:0.1 to 100:1 by weight; the weight content of the dimethyl sulfoxide in the solvent is greater than that of the N-methylmorpholine N-oxide.



申請日：

IPC分類：



## 發明摘要

※ 申請案號：102131065

※ 申請日：102.8.29

※ IPC 分類：D01F 7/0

## 【發明名稱】

高濃度纖維素紡絲液的製備方法及不織布的製作方法 /

PREPARATION METHOD OF HIGH CELLULOSE CONCENTRATION  
SPINNING DOPE AND MANUFACTURING METHOD OF NON-WOVEN  
FABRIC

## 【中文】

一種高濃度纖維素紡絲液的製備方法，包括使質子酸鹽和纖維素材料溶解於包括二甲基亞砷和 N-甲基嗎啉-N-氧化物的溶劑中的步驟，其中溶劑與纖維素材料的用量比以重量計為 90：10~75：25，纖維素材料與質子酸鹽的用量比以重量計為 100：0.1~100：1，且在溶劑中二甲基亞砷所佔的比例以重量百分比計大於 N-甲基嗎啉-N-氧化物所佔的比例。

## 【英文】

Provided is a preparation method of a high concentration spinning dope including a step of dissolving a Bronsted acid salt and a cellulosic material into a solvent, wherein the solvent includes dimethyl sulfoxide (DMSO) and N-methylmorpholine N-oxide (NMMO). The ratio of the usage of the solvent and the cellulosic material is 90:10 to 75:25 by weight; the ratio of the usage of the cellulosic material and the Bronsted

acid salt is 100:0.1 to 100:1 by weight; the weight content of the dimethyl sulfoxide in the solvent is greater than that of the N-methylmorpholine N-oxide.

**【代表圖】**

【本案指定代表圖】：無

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

高濃度纖維素紡絲液的製備方法及不織布的製作方法 /

PREPARATION METHOD OF HIGH CELLULOSE CONCENTRATION  
SPINNING DOPE AND MANUFACTURING METHOD OF NON-WOVEN  
FABRIC

## 【技術領域】

【0001】 本發明是有關於一種紡絲液的製備方法，且特別是有關於一種高濃度纖維素紡絲液的製備方法。

## 【先前技術】

【0002】 纖維素 (cellulose) 是一種複雜的多醣，由幾百個至上萬個葡萄糖單體通過  $\beta$ -1,4-糖苷鍵連接而成大分子，是自然界中最為豐富的可再生資源之一。纖維素的使用與民生、紡織、石化、醫藥、生物技術和能源等領域息息相關，被廣泛用於造紙、薄膜、聚合物和塗料等產品的生產。但天然纖維素分子具有高度結晶性，該分子間與分子內氫鍵的存在使得纖維素材料難以溶解加工。長期以來，纖維素在紡織再生纖維領域中，一直是以黏膠纖維作為其主要產品。然而，黏膠工藝過程複雜且製造會產生大量毒氣體與廢水，汙染極其嚴重，恐面臨被淘汰的局面。因此，新型的溶劑組合及溶解纖維素的方法已經成為纖維素產業的重要方向。

【0003】 在製造纖維素產品的過程中，往往需要將纖維素溶解於溶劑中。常見的溶劑體系有水溶劑體系 (例如：氫氧化鈉/水、氫氧化鋰/尿素/水、氫

氧化鈉/尿素/水、氫氧化鈉/硫脲/水等)和有機溶劑體系(例如:四氧化二氮/二甲基甲醯胺、氯化鋰/二甲基乙烯胺、N-甲基嗎啉-N-氧化物(NMMO)/水、氨/硫氰酸銨等)。著名的 Lyocell 纖維就是一種以 N-甲基嗎啉-N-氧化物/水為溶劑的新一代再生纖維素纖維,生產用溶劑 NMMO 無毒,製程中不會產生汙染,因而有利於環境保護,被稱為環保型再生纖維。

**【0004】** 關於溶解纖維素的有機溶劑體系,N-甲基嗎啉-N-氧化物(NMMO)是目前真正實現工業化生產的一種溶劑。然而隨著纖維素濃度增加,其黏度相對高而流動性差難加工,因此工業使用時,纖維素濃度必須控制在一定範圍內(低於 12 wt%)才具有加工性,進而限制生產速率。目前仍有著纖維素紡絲液低固含量、黏度高而流動性差等問題迫切解決,能製得具有良好流動性之高固含量紡絲液一直是工業化產品生產之最重要需求之一。

### **【發明內容】**

**【0005】** 本發明提供一種紡絲液的製備方法,可製備高濃度的纖維素紡絲液。

**【0006】** 本發明的高濃度紡絲液的製備方法包括使質子酸鹽和纖維素材料溶解於包括二甲基亞砜(dimethyl sulfoxide, DMSO)和 N-甲基嗎啉-N-氧化物(N-methylmorpholine N-oxide, NMMO)的溶劑中的步驟。其中,溶劑與纖維素材料的用量比以重量計為 90:10~75:25,纖維素材料與質子酸鹽的用量比以重量計為 100:0.1~100:1,且在溶劑中二甲基亞砜所佔的比例以重量計大於 N-甲基嗎啉-N-氧化物所佔的比例。

**【0007】** 在本發明的一實施例中,在溶劑中二甲基亞砜和 N-甲基嗎啉-N-

氧化物的比以重量計介於 1 : 1 至 13 : 5。

【0008】 在本發明的一實施例中，質子酸鹽為磷酸鹽、亞磷酸鹽、硫酸鹽或碳酸鹽。

【0009】 在本發明的一實施例中，質子酸鹽為磷酸鈉 ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )。

【0010】 在本發明的一實施例中，溶劑更包括水，且使纖維素材料溶解於溶劑中的步驟包括使纖維素材料膨潤。

【0011】 在本發明的一實施例中，使纖維素材料膨潤之後，更包括從溶劑中移除水。

【0012】 在本發明的一實施例中，使纖維素材料膨潤的步驟是在  $50^\circ\text{C}$  ~  $60^\circ\text{C}$  之間的溫度進行。

【0013】 在本發明的一實施例中，使纖維素材料溶解的步驟是在  $70^\circ\text{C}$  ~  $90^\circ\text{C}$  之間的溫度進行。

【0014】 在本發明的一實施例中，溶劑由二甲基亞砜和 N-甲基嗎啉-N-氧化物組成。

【0015】 本發明的不織布的製作方法包括以前述高濃度紡絲液的製備方法製備紡絲液，並且以紡絲液為原料進行紡絲製程。

【0016】 基於上述，本發明提出一種高濃度紡絲液的製備方法，可以減緩 N-甲基嗎啉-N-氧化物受熱裂解及纖維素聚合度降解的問題。此外，二甲基亞砜/N-甲基嗎啉-N-氧化物 (DMSO/NMMO) 共溶劑組合可以將紡絲液的固含量從習知的約 10 wt% 提高到約 20 wt%，還可以使得高固含量的紡絲液具有高流動性的效果。

【0017】 為讓本發明的上述特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉實施例作詳細說明如下。

**【圖式簡單說明】**

【0018】 無

**【實施方式】**

【0019】 在本文中，由「一數值至另一數值」表示的範圍，是一種避免在說明書中一一列舉該範圍中的所有數值的概要性表示方式。因此，某一特定數值範圍的記載，涵蓋該數值範圍內的任意數值以及由該數值範圍內的任意數值界定出的較小數值範圍，如同在說明書中明文寫出該任意數值和該較小數值範圍一樣。例如，「溫度為 80°C~300°C」的範圍，無論說明書中是否列舉其他數值，均涵蓋「溫度為 100°C~250°C」的範圍。

【0020】 本發明的第一實施方式提出一種高濃度紡絲液的製備方法，其是以二甲基亞砜（DMSO）和 N-甲基嗎啉-N-氧化物（NMMO）作為溶劑，並將纖維素材料溶解於此混合溶劑中。發明人意外地發現，當溶劑中二甲基亞砜所佔的比例大於等於 N-甲基嗎啉-N-氧化物所佔的比例時，可保持溶劑對纖維素材料的溶解度，亦即，可提高紡絲液的固含量。由於二甲基亞砜的取代用量增加，也可解決 N-甲基嗎啉-N-氧化物衍生的自身熱裂解和降低纖維素材料的聚合度的問題。在一實施例中，組合溶劑二甲基亞砜和 N-甲基嗎啉-N-氧化物的用量比以重量計介於 1:1 至 13:5 之間。在另一實施例中，用來溶解纖維素材料的溶劑僅由二甲基亞砜和 N-甲基嗎啉-N-氧化物所組成，亦即，溶液系統中不含其他溶劑。

【0021】 此外，在將纖維素材料溶解於前述溶劑時，還可以額外添加質子酸鹽，例如磷酸鹽、亞磷酸鹽、硫酸鹽或碳酸鹽。在一實施例中，質子酸鹽為磷酸鈉。值得一提的是，磷酸鈉原為不溶於 N-甲基嗎啉-N-氧化物的鹽

類，然而，發明人意外地發現，添加磷酸鈉也有促進纖維素材料溶解的效果，其可能的機制將於下文一併說明。

【0022】 在使纖維素材料溶解於溶劑的過程中，溶劑與纖維素材料的用量比以重量計為 90：10～75：25，藉此，可製作出高固含量的紡絲液。此外，纖維素材料與質子酸鹽的用量比以重量計為 100：0.1～100：1。將質子酸鹽的用量控制在少量範圍內，可降低鹽類殘留對紡絲效果造成的影響（例如紡絲液濃度的提高或纖維強度的降低）。

【0023】 以下將進一步說明纖維素材料的溶解過程和機制。

【0024】 如前所述，本發明所使用的混合溶劑的主成分是 N-甲基嗎啉-N-氧化物和二甲基亞砷。其中，N-甲基嗎啉-N-氧化物是一種強氧化劑，也是習知的可溶解纖維素材料的溶劑，其通常以和水共存的形式保存，以使其狀態穩定。至於和水的相對比例，常見的例如是 NMMO/H<sub>2</sub>O = 50/50

(wt%)，或者也可以經由濃縮進一步降低水的比例，例如 NMMO/H<sub>2</sub>O = 87/13 (wt%)，此時 NMMO 和 H<sub>2</sub>O 可能形成水合物。N-甲基嗎啉-N-氧化物溶解纖維素材料的原理概述如下：N-甲基嗎啉-N-氧化物分子中，與氮原子直接鍵結的氧原子帶有兩對孤電子對，其和纖維素大分子中的羥基形成強的氫鍵，破壞纖維素大分子之間原有的氫鍵，藉此使纖維素大分子溶解。雖然這種機制是很有趣的溶解機制，卻不利於形成高固含量的溶液。

【0025】 也必須指出，在 N-甲基嗎啉-N-氧化物和水共存的時候，不能溶解纖維素材料，而僅能使其膨潤，要達到溶解效果需將水移除。另外，本發明採用的另一種極性非質子溶劑二甲基亞砷屬於弱氧化劑，雖無法溶解纖維素材料，但有助其膨潤。因此，在本發明第一實施方式中，「溶解」纖維素材料的過程事實上可再區分為「使纖維素材料膨潤」和「使纖維素



溶解」兩個步驟。由前者進行至後者的關鍵在於水的移除與否。在一實施例中，前者可以在 50°C~60°C 之間的溫度進行；後者可以在 70°C~90°C 之間的溫度進行。

【0026】 至於質子酸鹽在此溶解過程中的角色，可舉磷酸鈉為例說明如下。磷酸鈉中的磷酸根 ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 具有強的配位性，P 原子的孤電子對和 O 原子的空軌域形成強的配位鍵，「P→O」基團能夠直接破壞纖維素分子之間的氫鍵，藉此使得二甲基亞砷可以更有效地對纖維素材料進行膨潤。

【0027】 在將質子酸鹽和纖維素材料加入前述混合溶劑，並視情況進行攪拌之後，把水分排除，即可獲得澄清琥珀色的均質纖維素紡絲液。此紡絲液可以透過任意的習知方式製成不織布，例如透過乾噴濕紡製程。此外，紡絲液流入凝固浴後，溶劑還可回收，再度利用。

【0028】 〈實驗〉

【0029】 下文將參照具體實驗，更具體地描述本發明。雖然描述了以下實驗，但是在不逾越本發明範疇之情況下，可適當地改變所用材料、其量及比率、處理細節以及處理流程等等。因此，不應根據下文所述的實驗對本發明作出限制性的解釋。

【0030】 (一) 膨潤度 (Q) 測試

【0031】 首先，發明人測試不同的溶劑組合，觀察纖維素材料在其中的膨潤效果。實驗步驟如下。

【0032】 以如表 1 所示的預定量，將溶劑組合 1~7 加入 50 ml 的量筒中，記下溶液的高度 ( $h_1$ )，其中在溶劑組合 2、4、5、7 中，鹽類所佔比例為 1 wt%；在溶劑組合 6、7 中，DMSO 和 NMMO/ $\text{H}_2\text{O}$  等量，且 NMMO 和  $\text{H}_2\text{O}$  的重量比為 1:1。

【0033】 之後取 0.4 g 乾燥的纖維素短纖維 (PEACH<sup>®</sup> 426, Weyerhaeuser) 加入量筒中，在 50°C~60°C 下靜置 48 小時，紀錄膨潤以後的溶液高度 ( $h_2$ )，並以  $h_2/h_1$  表示膨潤度  $Q$ 。

【0034】 表 1

	溶劑組合	膨潤前 體積 (mL)	膨潤前 高 $h_1$ (cm)	膨潤後 體積 (mL)	膨潤後 高 $h_2$ (cm)	膨潤度 $Q$ ( $h_2/h_1$ )
1	吡啶 (pyridine)	37	9.25	37.25	9.3	1.005
2	pyridine + $\text{Na}_3\text{PO}_4$	37	9.25	37.5	9.35	1.011
3	DMSO	37	9.25	38	9.5	1.027
4	DMSO + LiCl	37	9.25	38	9.5	1.027
5	DMSO + $\text{Na}_3\text{PO}_4$	37	9.25	38.25	9.55	1.032
6	DMSO + NMMO/ $\text{H}_2\text{O}$	37	9.25	37.5	9.35	1.011
7	DMSO + NMMO/ $\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Na}_3\text{PO}_4$	37	9.25	37.75	9.4	1.016

【0035】 從表 1 的溶劑組合 3~5 可以看出，就纖維素材料而言，DMSO 搭配  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  的膨潤效果，比起 DMSO 搭配其他鹽類來得更好，也比其他有機溶劑與  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  的組合更好。

【0036】 (二) 溶解度測試

【0037】 按照以下條件製備比較例 1 和各實驗例的紡絲液(纖維素溶液)。

比較例 1：將 13 g 的 Peach 紙漿 (PEACH<sup>®</sup>426, Weyerhaeuser) 混入於 52 g 的 NMMO/ $\text{H}_2\text{O}$  (87/13 wt%) 中，得到固含量 20 wt% 的混合物 (實際上紙漿無法在這種溶劑中完全溶解，因此，此處所謂「固含量」，應理解為紙漿與溶劑加紙漿的重量比，與用來描述溶液的「固含量」有所不同)。

實驗例 1：將 20 g 的 Peach 紙漿 (PEACH<sup>®</sup> 426, Weyerhaeuser) 混入於 40 g 的 DMSO 和 40 g 的 NMMO/H<sub>2</sub>O (87/13 wt%) 中, 得到固含量 20 wt% 的混合物。

實驗例 2：將 20 g 的 Peach 紙漿 (PEACH<sup>®</sup> 426, Weyerhaeuser) 混入於 56 g 的 DMSO 和 24 g 的 NMMO/H<sub>2</sub>O (87/13 wt%) 中, 得到固含量 20 wt% 的混合物。

【0038】 接著, 對比較例 1 和各實驗例的混合物進行加熱減壓濃縮 (即去水處理), 以使 NMMO 溶解纖維素紙漿。發明人觀察到以下現象, 即, 就比較例而言, 紙漿的量太大而無法順利溶解, 必須加熱到 100°C 左右, 並延長溶解時間至約 6 個小時, 才能溶解紙漿。由於加熱溫度過高, 導致 NMMO 裂解, 此外也會加劇 NMMO 降低纖維素的聚合度的作用。相對地, 在實驗例 1、2 中, 固含量與比較例相同的紙漿都可以被順利溶解, 且溶解所需的溫度僅在約 80°C 左右, 所需的時間也僅需 4 個小時。

【0039】 此外, 發明人也使用光學顯微鏡觀察溶解後的實驗例 1、2 的溶液, 結果顯示, 兩組溶液中都沒有殘留的纖維狀片段, 證實了即使在 DMSO 的量在共溶劑中高達 70 wt% 時, 仍能順利溶解固含量達 20 wt% 的纖維素材料。

【0040】 (三) 流動性測試

【0041】 利用黏度計 (BROOKFIELD VD-II + Pro) 和掃描式熱差分析儀 (differential scanning calorimeter, DSC, TA Q100) 評估比較例 2 和各實驗例的黏度和玻璃轉移溫度 ( $T_g$ ), 其中比較例 2 是溶劑為 NMMO, 溶質為 Peach 紙漿的 10 wt% 溶液; 實驗例 3 是溶劑與實驗例 1 相同、溶質為 Peach 紙漿的 10 wt% 溶液; 實驗例 4 則是溶劑與實驗例 2 相同、溶質為 Peach 紙

漿的 10 wt% 溶液。測試結果呈現在表 2。

【0042】 表 2

	黏度 (cPs)			玻璃轉移溫度
	80°C	90°C	100°C	T <sub>g</sub> (°C)
比較例 2	680000	-	-	102°C
實驗例 3	33300	23100	9400	90°C
實驗例 4	28100	16650	8400	75°C

【0043】 從表 2 可以看出，使用 DMSO/NMMO 的共溶劑體系，相較於使用 NMMO 單一溶劑體系，製得的紡絲液的黏度明顯下降，且玻璃轉移溫度 T<sub>g</sub> 的下降可達 10°C 以上，證實了以本發明的方法製備紡絲液可以提高其流動性。

【0044】 綜上所述，本發明提出一種高濃度紡絲液的製備方法，可以減緩 NMMO 受熱裂解及纖維素聚合度降解的問題。此外，DMSO/NMMO 共溶劑組合可以將紡絲液的固含量從習知的約 10 wt% 提高到約 20 wt%，還可以使高固含量的紡絲液具有高流動性的效果，對工業化生產有很大的助益。本發明其他的進步在於降低原料成本，製程操作簡單，投資少產能高，易於實現工業化大量生產。

【0045】 雖然已經以實施方式對本發明作說明如上，然而，其並非用以限定本發明。任何所屬技術領域中具有通常知識者，在不脫離本發明的精神和範圍的前提內，當可作些許的更動與潤飾。故本申請案的保護範圍當以後附的申請專利範圍所界定者為準。

#### 【符號說明】

【0046】 無

## 申請專利範圍

1. 一種高濃度紡絲液的製備方法，包括：  
使質子酸鹽和纖維素材料溶解於包括二甲基亞砷和 N-甲基嗎啉-N-氧化物的溶劑中，其中  
該溶劑與該纖維素材料的用量比以重量計為 90：10～75：25，  
該纖維素材料與該質子酸鹽的用量比以重量計為 100：0.1～100：1，  
且  
在該溶劑中二甲基亞砷所佔的比例以重量計大於等於 N-甲基嗎啉-N-氧化物所佔的比例。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述的高濃度紡絲液的製備方法，其中，在該溶劑中二甲基亞砷和 N-甲基嗎啉-N-氧化物的比以重量計介於 1：1 至 13：5。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述的高濃度紡絲液的製備方法，其中，該質子酸鹽為磷酸鹽、亞磷酸鹽、硫酸鹽或碳酸鹽。
4. 如申請專利範圍第 1 項所述的高濃度紡絲液的製備方法，其中，該質子酸鹽為磷酸鈉 ( $\text{Na}_3\text{PO}_4$ )。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述的高濃度紡絲液的製備方法，其中，該溶劑更包括水，且使該纖維素材料溶解於該溶劑中的步驟包括使該纖維素材料膨潤。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述的高濃度紡絲液的製備方法，其中，使該纖維素材料膨潤之後，更包括從該溶劑中移除水。
7. 如申請專利範圍第 5 項所述的高濃度紡絲液的製備方法，其中，使該纖維素材料膨潤的步驟是在  $50^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$  之間的溫度進行。
8. 如申請專利範圍第 5 項所述的高濃度紡絲液的製備方法，其中，使

該纖維素材料溶解的步驟是在 70°C~90°C 之間的溫度進行。

9. 如申請專利範圍第 1 項所述的高濃度紡絲液的製備方法，其中，該溶劑由二甲基亞砷和 N-甲基嗎啉-N-氧化物組成。

10. 一種不織布的製作方法，包括：

以申請專利範圍第 1 至 9 項中任一項所述的高濃度紡絲液的製備方法製備紡絲液；以及

以該紡絲液為原料進行紡絲製程。