

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08J 3/09

C08L 1/02 D01D 1/02



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03120707.3

[43] 公开日 2004年1月21日

[11] 公开号 CN 1468889A

[22] 申请日 2003.3.18 [21] 申请号 03120707.3

[30] 优先权

[32] 2002.6.22 [33] KR [31] 0035178/2002

[71] 申请人 韩国科学技术研究院

地址 韩国汉城

共同申请人 (株) 韩一合织

[72] 发明人 朴英根 李承洛 吴永世 金诚龙

李和燮 赵诚戊 安秉星

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

[54] 发明名称 制备具有良好加工性的纤维素溶液的方法

[57] 摘要

在本发明中，与用纤维素片材制备浆液的常规方法不同，纤维素粉末在挤出机内直接溶解在液相N-甲基吗啉-N-氧化物溶剂中，不会在纤维素颗粒表面上形成涂层或凝胶颗粒，从而制得具有良好加工性的高度均匀的纤维素溶液。由本发明制备的纤维素溶液适合于生产纤维素纤维，特别是纤维素长丝纱线。

ISSN 1008-4274

1. 一种制备均匀的纤维素溶液的方法，包括以下步骤：
 - (a) 制备原纤纤维素粉末；
 - (b) 将熔融的液相氧化叔胺溶剂供应到双螺杆挤出机中；
 - (c) 将步骤(a)中制得的纤维素粉末供应到双螺杆挤出机的一段中，其中纤维素粉末与在步骤(b)中供应的熔融的液相氧化叔胺溶剂均匀地混合，制得良好混合的糊料；
 - (d) 将在步骤(c)中制得的良好混合的纤维素糊料溶解在双螺杆挤出机的熔融段中；
 - (e) 在减压下从步骤(d)制得的纤维素溶液中除去气泡和杂质；和
 - (f) 使在步骤(e)中获得的纤维素溶液稳定以获得均匀的纤维素溶液。
2. 根据权利要求1的方法，其中在步骤(a)中制得的原纤纤维素粉末颗粒的直径不超过1000微米。
3. 根据权利要求1的方法，其中在步骤(b)中的氧化叔胺溶剂是N-甲基吗啉-N-氧化物。
4. 根据权利要求1的方法，其中在步骤(b)中的熔融的液相氧化叔胺溶剂含有5-20重量%的水。
5. 根据权利要求1的方法，其中在步骤(b)中送入挤出机中的溶剂的温度保持在50-130℃范围内。
6. 根据权利要求1的方法，其中在步骤(f)中获得的纤维素溶液的浓度是5-20重量%。
7. 根据权利要求1的方法，其中在步骤(a)中的原纤纤维素粉末从配备有环形筛的研磨机供应。
8. 根据权利要求1的方法，其中在步骤(e)中使压力降低在-100至-720毫米汞柱范围内。

制备具有良好加工性的纤维素溶液的方法

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及一种制备可用于生产纤维素纤维或膜的高度均匀的纤维素溶液的方法。

2. 现有技术的描述

在使用N-甲基吗啉-N-氧化物（下文中称作“NMMO”）作为溶剂制备纤维素溶液的常规方法中，使纤维素在NMMO中溶胀，然后除去过量的水。在美国专利2,179,181中，Graenacher等人先建议一种用氧化胺溶剂制备纤维素溶液的方法。此后，已经连续提出了更有效和经济的方法。

美国专利4,142,913、4,144,080、4,196,282和4,246,221公开了包括以下步骤的方法：将纤维素在含多于22重量%水的氧化叔胺水溶液中溶胀（该溶液由于其较高的水含量而不能溶解纤维素），得到浆液，蒸馏掉所得浆液中过量的水，从而溶解其中的纤维素。但是，在这些方法中，为了进行真空蒸馏需要较长的时间，在蒸馏期间可能由于溶剂和纤维素的热分解而引起溶液的着色。因此，这些方法是复杂的，并且耗费时间和能源。

类似于上述美国专利，Stefan等人的欧洲专利356,419公开了一种制备72千克纤维素溶液/小时的连续方法，包括蒸馏/浓缩作为基本步骤。在该方法中，纤维素在含40%水的NMMO水溶液中溶胀，将溶胀的浆液在配备有扇形板的螺杆挤出机中在减压下蒸馏，以便除去水。如WO 94/06530所公开，Quigley也使用了薄膜蒸馏器作为真空蒸馏器。但是，不可能浓缩由这种方法制得的高度粘稠的浆液。另外，由于采用真空蒸馏，不可避免地要求使用复杂的设备。所以，不利之处在于生产率低下和要求复杂的设备。

美国专利4,211,574建议另一种除去溶剂的方法。在该方法中，纤维素纸浆片在含5-15%水的氧化叔胺溶液中在85-95℃温度下浸渍和溶胀，该浓度足够低以溶解其中的纤维素。然后将所得的物质搅拌和加热，不需要进行任何浓缩工艺，从而获得纤维素溶液。但是，在该方法中，氧化胺溶剂不仅只能部分溶胀纤维素纸浆片的表面，而且随后导致在其上形成凝胶状涂层，这将抑制氧化胺溶剂穿透到纸浆片中。结果，纤维素倾向于在所得的纤维素溶液中保持未溶解。一旦在表面上形成涂层，即使在剧烈搅拌或加热下也不能获得均匀的溶液。所以，不可能制备均匀的纤维素溶液。

美国专利4,416,698公开了另一种制备纤维素溶液的方法，其中简单地将纤维素粉末与固体NMMO混合，然后在挤出机中溶解所得的混合物，以便得到纤维素溶液。当使用两种粉末组分、特别是大量使用时，不能获得足够均匀的混合物，一部分纤维素粉末在所得的溶液中保持未溶解。所以，与低流动性一起，这将使该方法不适合工业化和大规模生产。

上述在氧化叔胺中制备纤维素溶液的常规方法可以如下分类：

组I：美国专利4,142,913、4,144,080、4,196,262、4,246,221、4,290,855和4,324,539以及欧洲专利356,419中描述的方法，其中纤维素用含有过量水或非溶剂的氧化胺溶液溶胀，形成浆液，该浆液然后进行减压蒸馏从而除去过量的水，所得的纤维素溶液（完全溶解的）然后进行挤出和排出。

组II：美国专利4,211,574中描述的方法，其中纤维素纸浆片用含有5-15%水的氧化胺溶液于85-95℃溶胀，在搅拌的同时进行加热，所得的纤维素溶液然后进行挤出和排出。

组III：美国专利4,416,698中描述的方法，其中使氧化胺粉末（水含量：9.5%）和纤维素粉末混合，得到纤维素粉末和氧化胺粉末的混合物，该混合物然后进行挤出和排出。

良好的加工性和溶液中的高均匀性是在生产长丝纱线中纤维素溶液所必需的性能。因此，在韩国专利280353中，本发明人已经公开了一种使用原纤型纤维素粉末或绒毛和含5-20重量%水的NMMO水溶液在50-130℃温度下制备纤维素溶液的方法。

发明概述

所以，本发明的目的是提供一种在短时间内制备具有良好加工性的高度均匀的纤维素溶液的方法，从而解决现有技术的问题，例如复杂的工艺、对复杂设备的要求和由于在溶液中较高浓度的NMMO引起的所得纤维素溶液的低均匀性。

附图简述

所附的附图用于进一步理解本发明，这些附图被引入说明书中并构成说明书的一部分，用于说明本发明的具体实施方案，与说明书一起用于解释本发明的原理。

在附图中：

图1是说明根据本发明制备纤维素溶液的方法的流程示意图；和图2示意了可以在本发明中使用的双螺杆挤出机的结构。

本发明的详细描述

本发明用于改进韩国专利280353中公开的方法。本发明的上述目的可以通过在挤出机内将纤维素粉末直接溶解在液相NMMO中来实现。更具体地说，本发明的特征在于包括在溶解工艺期间除去气泡和杂质的步骤，以便改进纤维素溶液的加工性和均匀性。所以，所得的本发明的纤维素溶液可以显示最佳的加工性。与其中用纤维素纸浆片制备浆液的常规方法相反，在本发明中，纤维素粉末在挤出机内直接溶解在液体NMMO溶剂中，从而制备具有优异加工性的高度均匀的纤维素溶液，不会在纤维素颗粒表面上形成涂层或凝胶。

根据本发明，一种在溶液中制备具有优异加工性的高度均匀的纤维素溶液的方法包括以下步骤：

(a)制备具有能被溶解在氧化叔胺溶剂中的粒径分布的原纤纤维素粉末；

(b) 将熔融的液相氧化叔胺溶剂供应到双螺杆挤出机中；

(c) 将步骤(a)中制得的纤维素粉末供应到双螺杆挤出机的一段中，其中纤维素粉末与在步骤(b)中供应的熔融的液相氧化叔胺溶剂一起均匀地混合，制得良好混合的糊料；

(d) 将在步骤(c)中制得的良好混合的纤维素糊料溶解在双螺杆挤出机的熔融段中；

(e) 在减压下从步骤(d)制得的纤维素溶液中除去气泡和杂质；和

(f) 使在步骤(e)中获得的纤维素溶液稳定以获得具有优异加工性的高度均匀的纤维素溶液。

作为纤维素源，可以使用绒毛状物或粒径不超过1000微米的纤维素粉末。更优选使用粒径不超过600微米的纤维素粉末以便获得更均匀的溶液。尺寸大于1000微米的颗粒象在纤维素片中那样可能导致在纤维素颗粒表面上形成涂层或凝胶，这会抑制形成均匀的溶液。原纤纤维素粉末可以用配备环型筛的研磨机或刀刃形叶片式研磨机获得。优选使用配备环型筛的刀刃形叶片式研磨机。

作为用于溶解纤维素粉末的氧化叔胺溶剂，优选使用含5-20重量%水的熔融的液相NMMO。在将溶剂送入挤出机的同时，其温度保持在50-130℃范围内。

纤维素与NMMO溶剂之比使得最终获得的纤维素溶液的浓度为5-20重量%，优选8-15重量%，根据纤维素聚合物的分子量。

如图2所示，纤维素粉末在双螺杆挤出机内与熔融的液相NMMO混合并完全溶解于其中。随后，真空泵、蒸汽喷射器或水喷射器与段8中的真空口相连，以便从所得溶液中除去气泡和挥发性杂质，然后将段8卸压到-100至-720毫米汞柱、优选-500至-700毫米汞柱范围内。

下面将参考附图详细描述本发明。

如图1所示，将NMMO溶剂经由配有齿轮泵的第二个料斗以20-30米/分钟的速率送入挤出机中。浆状的纤维素粉末经由优选经过抗静电处理的输送回路（未显示）送入强制加料机中，其将纤维素粉末以预定的速率送

入第二个料斗中，使得纤维素粉末占NMMO溶剂的5-20重量%。在挤出机中的输送期间，NMMO溶剂溶解了被输送入挤出机中的纤维素粉末。

图2示意地显示共旋转双螺杆挤出机的结构。该挤出机包括十段，这十段根据其功能被分成以下6个区域：

区域1：熔融的液相NMMO的加料区；

区域2：混合和研磨区，其中制得纤维素和NMMO的溶胀糊料；

区域3：输送区；

区域4：熔融和均化区；

区域5：去除杂质和气泡的区域；和

区域6：检测和稳定区域。

在每段中，长度/直径之比(L/D)是4，例如直径可以是30毫米。前面的两段1和2是用于添加熔融的液相NMMO的区域。接着的三段3、4和5是将熔融的液相NMMO与纤维素粉末充分混合和研磨以制备均匀混合的糊料的区域。段6和7是用于均化和溶解所得糊料的充分研磨区。其中与真空口连接的段8包括用于减压去除气泡和杂质的区域。最后的两段9和10是用于使纤维素完全溶解在NMMO中、稳定化并排出所得纤维素溶液的区域。挤出机进一步包括用于熔融的液相NMMO的注射加料机和用于纤维素粉末的侧强制加料机。

用齿轮泵以预定的速率在80-130℃温度下将熔融的液相NMMO送入段1中。在通过挤出机的同时，溶剂的温度保持在50-130℃范围内。在段3中，用侧强制加料机强制供应纤维素粉末，使得最终从挤出机排出的纤维素溶液的浓度是5-20重量%。在段3和4中，纤维素和NMMO的混合物经过充分研磨，以便制备均匀混合的糊料。在段6和7中，该混合物进一步均化和溶解。在段8的真空口中，压力被降低在-100至-720毫米汞柱、优选-500至-700毫米汞柱范围内，从而获得不含气泡和杂质的消泡溶液，将该溶液送入段9并排出。

由上述方法制备的纤维素溶液是非常均匀的，并且具有适合于排出的优异加工性。

实施例

下面将通过实施例更详细地说明本发明，但这些实施例不用于限制本发明。在以下实施例中，所得溶液的几个性能如下评价：

(a) 重均聚合度 (DP_w)

由于在制备纤维素溶液期间的分解所引起的分子量变化如下评价：

在 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 温度下用 1# 乌氏粘度计 (Fisher Corp.) 和根据 ASTM D539-51T 制备的 0.5M Cuene (乙二胺氢氧化铜) 溶液在 0.1-0.6 克/分升的浓度范围内检测纤维素的特性粘数。试样的特性粘数 ($[\eta]$) 从浓度 (C) 和比粘度 (η_{sp}) 按照下式 1 计算：

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} [\eta_{sp}/C] \quad (1)$$

DP_w 从上述得到的特性粘数 $[\eta]$ 按照下面的 Mark-Houwink 公式计算。(参见 M.Marx. Makromol.Chem., 16, 157(1955); J.Brandrup, E.H.Immergut, Polymer Handbook, 第 3 版, 144 卷, Wiley-Interscience, 纽约, 198)。

$$[\eta] = 0.98 \times 10^{-2} DP_w^{0.9} \quad (2)$$

(b) 有色杂质的浓度

为了检测在制备纤维素溶液期间溶剂颜色的变化，在蒸馏水中聚结所得的纤维素溶液，使得 NMMO 在聚结物中的浓度是 1%。即，获取含 1.3 克纤维素纸浆的 10 克纤维素溶液和 8.7 克 88% NMMO 溶液并将其浸渍在 757.94 毫升蒸馏水中 60 分钟，直至其达到平衡。通过用 UV-Vis 光谱仪 (Hewlett Packard Model HP8453) 检测该溶液在 450 纳米处的吸收，检测在 NMMO 溶液中所含的有色杂质的含量，着色程度由氧化胺的光密度 (AOD) 表示，这表示 1 重量% NMMO 溶液在 450 纳米处的吸收值。未着色的 NMMO 溶液 (BASF Co.) 的 AOD 值是 0.0006。

(c) 溶液的均匀性

由每个实施例制备的纤维素溶液的均匀性通过纤维素颗粒的存在来评价。取出100克该溶液，用Heiss偏振显微镜观察是否存在未溶解的颗粒。计数颗粒的数目来评价溶液的均匀性。当颗粒的数目是0时，评价为高度均匀，当颗粒的数目是1-2时，评价为均匀。当颗粒的数目不小于3时，评价为差。

实施例1

用配备有环形筛（350微米开孔）的刀片研磨机研磨 DP_w 为660的纤维素片材（Cellunier-F，从ITT公司获得），从而以50千克/小时的速率制备直径不大于180微米的纤维素粉末。

用齿轮泵以9000克/小时的速率将含有12重量%水的熔融的液相NMMO（100℃）引入双螺杆挤出机（Theysohn ZSK-30）的段1中，如图2所示。经由侧加料机以1000克/小时的速率将纤维素粉末送入双螺杆挤出机的段3。双螺杆挤出机的螺杆旋转速度是120rpm，段1-10的温度分别是90℃、75℃、75℃、100℃、120℃、120℃、120℃、115℃、120℃和120℃。

以上述温度分布获得的纤维素溶液不是完全均匀的。即，在偏振显微镜中观察到每100克纤维素溶液含有5个未溶解的纤维素颗粒。纤维素溶液的着色程度是0.0021。

实施例2

在与实施例1相同的操作条件下使用与实施例1相同的挤出机，不同的是纤维素粉末以1227克/小时的速率引入。通过以180rpm操作螺杆，以10227克/小时的速率排出纤维素溶液。排出的纤维素溶液的浓度是12重量%。用肉眼观察，所得的纤维素溶液是明显均匀的。但是，用偏振显微镜观察到每100克该溶液含有2个未溶解的纤维素颗粒。纤维素溶液的着色程度高达0.0025。

实施例3

用配备有环形筛（300微米开孔）的刀片研磨机（Pallmann, PS 5-10）研磨 DP_w 为1000的纤维素片材（Rayon-EXP, 从ITT公司获得），从而制备纤维素粉末。

在与实施例1相同的操作条件下使用与实施例1相同的挤出机，不同的是使用具有不同 DP_w 的纤维素并将纤维素粉末以780克/小时的速率引入。通过以180rpm操作螺杆并在段8中减压至-650毫米汞柱，以9780克/小时的速率排出浓度为8重量%的纤维素溶液。所得的纤维素溶液是高度均匀的。用偏振显微镜观察到每100克该溶液中不含任何未溶解的纤维素颗粒。纤维素溶液的着色程度是0.0018，也很优异。

根据本发明，通过将粒径不大于1000微米的纤维素粉末直接溶解在液相NMMO溶剂中，可以制备高度均匀的纤维素溶液，其可以用于生产纤维素纤维或膜，特别是纤维素长丝纱线。有利的是，本发明方法能防止在纤维素表面上形成涂层或颗粒凝胶。

因为本发明在不偏离其精神或基本特征的情况下可以以许多形式来表现，所以应该理解的是上述实施例不受上述描述的细节的任何限制（除非另有说明），但应该在其精神和所附权利要求限定的范围内，所以在权利要求范围内的所有变化和改进或这些范围的等同物也包括在所附的权利要求中。

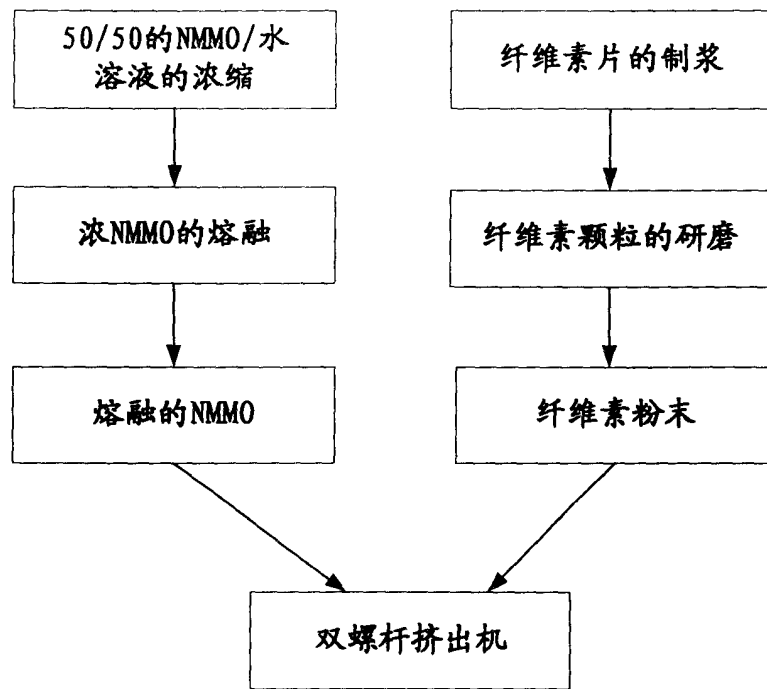


图 1

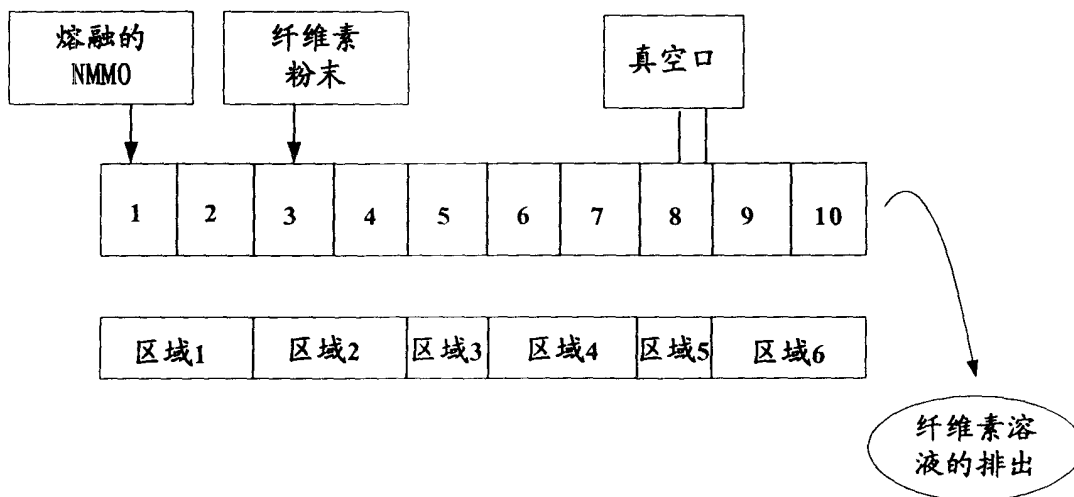


图 2