



(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 I586869 B

(45)公告日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 11 日

(21)申請案號：100114616

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 04 月 27 日

(51)Int. Cl. : **D21H11/18 (2006.01)****D21H17/67 (2006.01)****D21H21/14 (2006.01)**

(30)優先權：2010/04/27 歐洲專利局

10 161 166.3

2010/05/04 美國

61/343,755

(71)申請人：纖維精細科技公司 (英國) FIBERLEAN TECHNOLOGIES LTD. (GB)

英國

(72)發明人：傑恩 派翠克 A C GANE, PATRICK A. C. (GB)；宣克爾 米雪兒 SCHENKER,

MICHEL (CH)；蘇布拉曼尼恩 朗吉 SUBRAMANIAN, RAMJEE (FI)；史考寇夫

喬琪 SCHOELKOPF, JOACHIM (DE)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

(56)參考文獻：

US 6183596B1

US 2004/0108081A1

WO 03/033815A2

審查人員：陳進來

申請專利範圍項數：26 項 圖式數：19 共 47 頁

(54)名稱

使用奈米纖維狀纖維素凝膠製造結構化材料的方法、奈米纖維狀纖維素凝膠的用途及結構化材料
 PROCESS FOR THE MANUFACTURE OF STRUCTURED MATERIALS USING NANO-FIBRILLAR
 CELLULOSE GELS, USE OF NANO-FIBRILLAR CELLULOSE GELS, AND A STRUCTURED
 MATERIAL

(57)摘要

本發明提供一種藉由以下步驟製造結構化材料之方法：提供纖維素纖維及至少一種填料及/或顏料，使該等纖維素纖維與該至少一種填料及/或顏料組合，在該至少一種填料及/或顏料存在下使該等纖維素纖維原纖化直至形成凝膠，隨後提供另外非原纖化纖維，且使該凝膠與該等另外非原纖化纖維組合。

A process for manufacturing structured material by providing cellulose fibres and at least one filler and/or pigment, combining the cellulose fibres and the at least one filler and/or pigment, fibrillating the cellulose fibres in the presence of the at least one filler and/or pigment until a gel is formed, subsequently providing additional non-fibrillated fibres, and combining the gel with the additional non-fibrillated fibres.

指定代表圖：

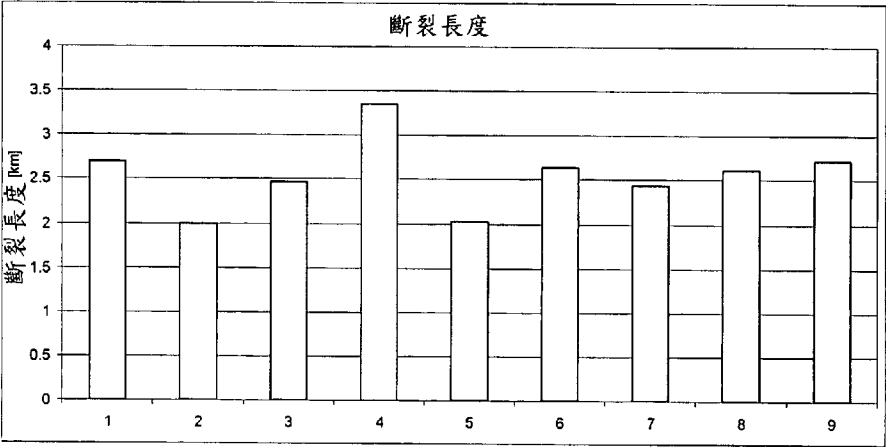
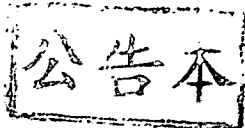


圖1



發明專利說明書

(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：100114616

※申請日：100.4.27

※IPC 分類：D21H 11/8, 17/67, 21/14

一、發明名稱：(中文/英文)

使用奈米纖維狀纖維素凝膠製造結構化材料的方法、
奈米纖維狀纖維素凝膠的用途及結構化材料

Process for the Manufacture of Structured Materials Using Nano-Fibrillar
Cellulose Gels, Use of Nano-Fibrillar Cellulose Gels, and a Structured
Material

二、中文發明摘要：

本發明提供一種藉由以下步驟製造結構化材料之方法：提供纖維素纖維及至少一種填料及/或顏料，使該等纖維素纖維與該至少一種填料及/或顏料組合，在該至少一種填料及/或顏料存在下使該等纖維素纖維原纖化直至形成凝膠，隨後提供另外非原纖化纖維，且使該凝膠與該等另外非原纖化纖維組合。

三、英文發明摘要：

A process for manufacturing structured material by providing cellulose fibres and at least one filler and/or pigment, combining the cellulose fibres and the at least one filler and/or pigment, fibrillating the cellulose fibres in the presence of the at least one filler and/or pigment until a gel is formed, subsequently providing additional non-fibrillated fibres, and combining the gel with the additional non-fibrillated fibres.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種製造結構化材料之方法以及藉由此方法獲得之結構化材料。

【先前技術】

在諸多技術領域中，使用材料混合物來控制或改良產品之某些特性。該等材料摻合物可例如呈鬆散混合物之形式或呈複合結構之形式。

複合材料基本上為兩種或兩種以上材料之組合，其各保留其自身獨特之特性。所得材料具有不為單獨組分之特徵的特徵。最一般而言，複合材料具有稱作基質之連續體相 (bulk phase)；及稱作強化物之分散不連續相。基本複合物之一些其他實例包括混凝土（水泥與砂及骨材混合）、強化混凝土（含鋼筋之混凝土）及玻璃纖維（含玻璃絲束之樹脂基質）。

以下為某些應用選擇複合物之一些原因：

- 高強度與重量比（低密度高拉伸強度）
- 高蠕變抗性
- 高溫下之高拉伸強度
- 高韌性。

典型地，強化材料具高強度，而基質通常為延性或韌性材料。若複合物經適當設計及製造，則其可組合強化物之強度與基質之韌性而獲得任何單一習知材料中不能提供之所要特性之組合。舉例而言：聚合物/陶瓷複合物之模數

大於聚合物組分，但不如陶瓷般易碎。

因為強化材料在複合物之強化機制中極具重要性，故宜根據強化物之特徵對複合物加以分類。常使用以下三種類別：

a)「纖維強化型 (fibre reinforced)」，其中纖維為主要載荷組分。

b)「粒子強化型 (particle reinforced)」，其中基質及粒子分擔負荷。

c)「播散加強型 (dispersion strengthened)」，其中基質為主要載荷組分。

d)「結構複合物 (structural composite)」，其中特性取決於組成及幾何設計。

一般而言，複合物之強度主要取決於樹脂中纖維（或粒子）強化物之量、排列及類型。另外，複合物通常用可改變加工或效能參數之填料及添加劑調配。

因此，在先前技術中一般已知可組合不同材料以獲得具有改良特性或能夠控制其所應用之材料的某些特性的材料，且仍需要如下材料，該等材料允許定製式控制材料特徵以及考慮其成本效率及環境順應性。

此方面之重要領域為製備結構化材料及其特性。

結構化材料之一實例為紙，在其製造過程中組合多種不同材料，該等材料各自可能積極或消極地影響其他組分或最終紙之特性。

紙製造及表面加工領域中最常用之添加劑群之一為填

料，其在紙中具有數種有利功能。舉例而言，出於不透明度或藉由填充纖維之間的空隙提供平整表面之原因而使用填料。

然而，對可添加至紙中之填料之量存在限制，因為習知紙中填料之量增加會在強度與光學特性之間造成相反關係。

因此，習知紙可含有一定量之填料，但若填料含量過高，則紙之機械特性將顯著降低。

已提出數種方法來改良此關係及製造高度填充且具有良好光學以及機械特性之紙，但仍需要允許比通常所用高之填料含量而不基本上削弱紙強度的造紙方法。

搜尋控制結構化材料或含該等結構化材料之產品的特性的方法，發現包含碳酸鈣之特殊奈米纖維狀纖維素凝膠可能適用。

纖維素為綠色植物初生細胞壁之結構組分且為世界上最常見之有機化合物。其在諸多應用及行業中倍受關注。

作為原材料之纖維素紙漿係自木頭或植物（諸如大麻、亞麻及馬尼拉麻（manila））之莖加工出。紙漿纖維主要由纖維素及其他有機組分（半纖維素及木質素）形成。纖維素大分子（由 1-4 糖苷連接之 β -D-葡萄糖分子構成）由氫鍵連接在一起形成所謂的初級原纖維（primary fibril）（微胞），其具有結晶及非晶形域。數個初級原纖維（約 55 個）形成所謂的微原纖維。約 250 個此等微原纖維形成原纖維。

原纖維排列於不同層（其可能含有木質素及/或半纖維素）中形成纖維。個別纖維亦由木質素結合在一起。

當纖維在外加能量下精製時，其隨著細胞壁破裂變得原纖化且分裂成連接之條帶，亦即成為原纖維。若此分裂繼續而使原纖維與纖維主體分離，則釋放原纖維。纖維分解成微原纖維稱作「微原纖化（microfibrillation）」。此過程可繼續進行直至無纖維剩餘且僅剩奈米尺寸（厚度）之原纖維。

若該過程繼續進行，且使此等原纖維分解成愈來愈小之原纖維，則其最終變為纖維素片段或奈米纖維狀凝膠。視此最終步驟之進行程度而定，奈米纖維狀凝膠間可剩餘一些奈米原纖維。分解成初級原纖維可稱作「奈米原纖化（nano-fibrillation）」，其中兩種狀態之間可能存在平穩轉變。初級原纖維在水性環境中形成凝膠（初級原纖維之介穩網狀結構），其可稱作「奈米纖維狀凝膠」。可認為由奈米原纖維形成之凝膠含有奈米纖維素。

奈米纖維狀凝膠為所要的，因為其通常含有認為部分由奈米纖維素構成之極精細原纖維，相較於不如此精細或不展現奈米纖維素結構之原纖維，其展示較強的與自身或與存在之任何其他材料結合之潛力。

由未公開之歐洲專利申請案第 09 156 703.2 號獲知奈米纖維狀纖維素凝膠。然而，尚無關於其在結構化材料中之作用的教示。

【發明內容】

現已發現該等奈米纖維狀纖維素凝膠可適用於製備結構化材料，尤其控制結構化材料之機械特性。

因此，上述問題藉由製造結構化材料之方法解決，其特徵在於以下步驟：

- a) 提供纖維素纖維；
- b) 提供至少一種填料及/或顏料；
- c) 組合步驟 a) 之纖維素纖維與步驟 b) 之至少一種填料及/或顏料；
- d) 在該至少一種填料及/或顏料存在下使纖維素纖維原纖化直至形成凝膠；
- e) 提供另外非原纖化纖維；
- f) 組合步驟 d) 之凝膠與步驟 e) 之纖維。

在本發明之情形下，奈米纖維狀纖維素意謂纖維，其至少部分分解成初級原纖維。若此等初級原纖維在水性環境中，則形成凝膠（初級原纖維之介穩網狀結構，在精細限度內認為基本上為奈米纖維素），其稱作「奈米纖維狀凝膠」，其中奈米纖維與奈米纖維狀凝膠之間存在平穩轉變，包含含有不同程度之奈米原纖維的奈米纖維狀凝膠，其全部由本發明之術語奈米纖維狀纖維素凝膠包含。

在此方面，在本發明之情形下，原纖化意謂主要使纖維及原纖維沿其長軸分解而分別使纖維及原纖維之直徑減小之任何方法。

根據本發明之方法，在至少一種填料及/或顏料存在下使纖維素纖維原纖化提供奈米纖維狀纖維素凝膠。執行原

纖化直至凝膠形成，其中凝膠形成藉由監測依賴於剪切速率之黏度來證實。逐步提高剪切速率之後，獲得反映黏度降低之特定曲線。若隨後逐步降低剪切速率，則黏度再次提高，但在至少一部分剪切速率範圍內，當剪切力接近 0 時之對應值低於提高剪切速率時之值，當將黏度對剪切速率繪圖時，此在圖上表示為滯後現象。一觀察到此現象即形成本發明之奈米纖維狀纖維素凝膠。關於製備奈米纖維狀纖維素凝膠之更多詳情可獲自未公開之歐洲專利申請案第 09 156 703 號。

可用於本發明方法之纖維素纖維可為天然、化學、機械、化學機械、熱機械紙漿中所含之纖維素纖維。選自包含以下之群的紙漿尤其適用：桉木漿、雲杉木漿、松木漿、山毛櫸木漿、大麻漿、棉漿、竹漿、蔗渣及其混合物。在一具體實例中，此纖維素纖維之全部或一部分可由再循環包含纖維素纖維之材料的步驟產生。因此，紙漿亦可為再循環及/或脫墨漿。

纖維素纖維之尺寸原則上不關鍵。可購得且可在用於其原纖化之裝置中加工的任何纖維一般適用於本發明。視其來源而定，纖維素纖維之長度可為 50 mm 至 0.1 μm 。該等纖維以及長度較佳為 20 mm 至 0.5 μm 、更佳為 10 mm 至 1 mm 且典型地為 2 至 5 mm 之纖維宜用於本發明中，其中更長及更短之纖維亦可能適用。

為用於本發明中，步驟 a) 之纖維素纖維宜以懸浮液、尤其水性懸浮液之形式提供。該等懸浮液之固體含量較佳

為 0.2 至 35 wt%，更佳為 0.25 至 10 wt%，甚至更佳為 0.5 至 5 wt%，尤其為 1 至 4 wt%，最佳為 1.3 至 3 wt%，例如 1.5 wt%。

步驟 e) 之另外非原纖化纖維較佳亦選自如上文所定義之纖維素纖維。然而，其他纖維材料亦宜用作本發明方法中之另外非原纖化纖維。

至少一種填料及/或顏料選自包含以下之群：沈澱碳酸鈣 (PCC)；天然研磨碳酸鈣 (GCC)；表面改質碳酸鈣；白雲石；滑石；膨潤土；黏土；菱鎂礦；緞光白；海泡石、碳鈣鎂礦、矽藻土；矽酸鹽；及其混合物。可具有六方方解石、方解石或文石晶體結構的沈澱碳酸鈣及/或可選自大理岩、石灰石及/或白堊之天然研磨碳酸鈣為尤其較佳。

在一特殊具體實例中，宜使用超細個別 (discrete) 柱狀、偏三角面體或菱形沈澱碳酸鈣。

填料及/或顏料可以粉末形式提供，但其較佳以懸浮液 (諸如水性懸浮液) 形式添加。在此情況下，懸浮液之固體含量並不關鍵，只要其為可泵送液體即可。

在一較佳具體實例中，步驟 b) 之填料及/或顏料粒子的中值粒徑為 0.01 至 15 μm ，較佳為 0.1 至 10 μm ，更佳為 0.3 至 5 μm ，尤其為 0.5 至 4 μm 且最佳為 0.7 至 3.2 μm ，例如 2 μm 。

為測定重量中值粒徑 d_{50} 大於 0.5 μm 之粒子的 d_{50} ，使用獲自 Micromeritics 公司 (USA) 之 Sedigraph 5100 裝置。在 0.1 wt% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 之水溶液中進行量測。使用高速攪拌器

及超音波使樣品分散。為測定 $d_{50} \leq 500 \text{ nm}$ 之粒子的體積中值粒徑，使用獲自 Malvern 公司 (UK) 之 Malvern Zetasizer Nano ZS。在 0.1 wt% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 之水溶液中進行量測。使用高速攪拌器及超音波使樣品分散。

鑒於甚至在高顏料及/或填料含量下添加奈米纖維狀纖維素凝膠對機械紙特性之有利作用，在一尤其較佳具體實例中，在添加步驟 e) 中之另外纖維之前、期間或之後，但在步驟 d) 之後且在步驟 f) 之前，添加至少一種另外填料及/或顏料。

此至少一種另外填料及/或顏料可與步驟 b) 之填料及/或顏料相同或不同，其選自包含以下之群：沈澱碳酸鈣 (PCC)；天然研磨碳酸鈣 (GCC)；表面改質碳酸鈣；白雲石；滑石；膨潤土；黏土；菱鎂礦；緞光白；海泡石、碳酸鎂礦、矽藻土；矽酸鹽；及其混合物。可具有六方方解石、方解石或文石晶體結構的沈澱碳酸鈣及/或可選自大理岩、石灰石及/或白堊之天然研磨碳酸鈣為尤其較佳。

在一特殊具體實例中，宜使用超細個別柱狀、偏三角面體或菱形沈澱碳酸鈣。

此等另外填料及/或顏料亦可以粉末形式提供，但其較佳以懸浮液（諸如水性懸浮液）形式添加。在此情況下，懸浮液之固體含量並不關鍵，只要其為可泵送液體即可。

然而，已證明在至少一種另外填料及/或顏料在粒徑方面為相當精細之產品時尤其適宜，且尤其較佳包含至少一部分中值直徑 d_{50} 在奈米範圍內之粒子，與用於凝膠形成之

相當粗之顏料及/或填料相反。

因此，更佳至少一種另外填料及/或顏料粒子之中值粒徑為 0.01 至 5 μm ，較佳為 0.05 至 1.5 μm ，更佳為 0.1 至 0.8 μm 且最佳為 0.2 至 0.5 μm ，例如 0.3 μm ，其中粒徑如上所述測定。

本發明中所用之填料及/或顏料中之任一者可與諸如選自包含以下之群之分散劑結合：聚羧酸及/或其鹽或衍生物之均聚物或共聚物，該等衍生物諸如基於例如丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸之酯，例如丙烯醯胺或丙烯酸酯（諸如甲基丙烯酸甲酯）或其混合物；鹼金屬聚磷酸鹽、膦酸、檸檬酸及酒石酸及其鹽或酯；或其混合物。

組合纖維與步驟 b) 之至少一種填料及/或顏料可藉由以一或數個步驟向纖維中添加填料及/或顏料來進行。亦可以一或數個步驟向填料及/或顏料中添加纖維。步驟 b) 之填料及/或顏料以及步驟 a) 之纖維可在原纖化步驟之前或期間整份添加或逐份添加。然而，較佳在原纖化之前添加。

在原纖化製程期間，填料及/或顏料之尺寸以及纖維之尺寸可變化。

纖維與步驟 b) 之填料及/或顏料的重量比以乾重計較佳為 1:33 至 10:1，更佳為 1:10 至 7:1，甚至更佳為 1:5 至 5:1，典型地為 1:3 至 3:1，尤其為 1:2 至 2:1 且最佳為 1:1.5 至 1.5:1，例如 1:1。

在步驟 b) 中，填料及/或顏料之劑量可能很關鍵。若

存在過多填料及/或顏料，則此可能影響凝膠形成。因此，若在特定組合中未觀察到凝膠形成，則可能需要減少填料及/或顏料之量。

此外，在一具體實例中，在使組合原纖化之前將組合儲存 2 至 12 小時、較佳 3 至 10 小時、更佳 4 至 8 小時、例如 6 小時，因為此理論上會使纖維膨脹從而促進原纖化。

可藉由在高 pH 值下儲存以及藉由添加纖維素溶劑（如例如銅(II)乙二胺、酒石酸鐵鈉或氯化鋰/二甲基乙醯胺）或藉由此項技術中已知之任何其他方法來促進纖維膨脹。

原纖化藉助於適用於此之任何裝置進行。該裝置較佳為均質機。其亦可為超細摩擦式研磨機（諸如獲自 Masuko Sangyo 有限公司（日本）之 Supermasscolloider 或如 US 6,214,163 或 US 6,183,596 中所述之研磨機）。

任何市售均質機均適用於本發明，尤其高壓均質機，其中懸浮液在高壓下壓製以穿過可能包含閥之限制孔，且在高壓下自限制孔對著限制孔正前方之硬撞擊表面釋放，從而減小粒徑。壓力可由泵（諸如活塞泵）產生，且撞擊表面可包含圍繞環形閥孔延伸之撞擊環。可用於本發明之均質機之一實例為 GEA Niro Soavi 之 Ariete NS2006L。然而，尤其，亦可使用諸如 APV Gaulin 系列、HST HL 系列或 Alfa Laval SHL 系列之均質機。

此外，諸如超細摩擦式研磨機（例如 Supermasscolloider）之裝置宜用於本發明中。

結構化材料可藉由以下步驟製備：混合奈米纖維狀纖

維素凝膠與另外非原纖化纖維以及視情況選用之另外填料及/或顏料，隨後使組合去水以形成基礎結構，諸如基礎紙張。

在此方面，一般可使用熟習此項技術者已知之任何常用去水方法，諸如加熱乾燥、加壓乾燥、真空乾燥、冷凍乾燥或在超臨界條件下乾燥。去水步驟可在熟知裝置（諸如例如實施例中所述之壓濾器）中進行。一般而言，可應用模塑水性系統之領域中熟知的其他方法來獲得本發明之複合物。

在一特殊具體實例中，另外非原纖化纖維可以預形成之纖維結構（諸如纖維網）形式提供，且組合此結構與凝膠以及與視情況選用之另外填料及/或顏料，使得纖維結構至少部分經凝膠塗佈。

一般而言，結構化材料以及纖維結構之任何層（例如纖維網及凝膠）在此方面可具有不同厚度。

藉由改變結構化材料及視情況所得結構化材料之不同層的厚度，可控制材料之特性以及該材料所應用之產品的特性。

因此，本發明之結構化材料尤其視纖維與凝膠之比率而定可薄如膜，可具有典型地見於習知紙中之厚度，亦可厚如板，甚至可具有緻密塊之形式。

舉例而言，在造紙過程中，結構化材料及其層分別宜相當薄。因此，較佳地，纖維層之厚度為 0.02 mm 至 0.23 mm，且一或多個凝膠層之厚度為 0.005 mm 至 0.15 mm，其

中結構化材料之總厚度為 0.05 mm 至 0.25 mm。

在紙應用方面，已發現形成紙之纖維素奈米纖維狀凝膠與纖維之組合對與填料負荷有關之紙特性具有很大影響。

因此，結構化材料為紙為一尤其較佳具體實例。

在此方面，僅需要添加少量奈米纖維狀纖維素凝膠。紙應用中奈米纖維狀纖維素之量由凝膠相對於另外非原纖維化纖維之纖維素含量（以乾重/乾重計）表示，可為約 0.5 至 20 wt%，較佳為 1 至 15 wt%、2 至 10 wt%、3 至 6 wt%，例如 5 wt%。

因此，可形成如下紙張，其在基礎紙中及/或在塗佈纖維網之層中包含凝膠，得到形成紙之纖維及凝膠的層狀結構。

可藉由本發明之方法製造且關於填料量增加之改良的紙為較佳選自（但不限於）印刷用紙及書寫用紙以及報紙的紙。

此外，藉由本發明之方法甚至有可能在薄型紙中引入填料。

因此，藉由本發明之方法可達成劣級纖維的更有效使用。藉由向不足以向最終基於纖維之產品賦予強度的含纖維之基礎配料中添加奈米纖維狀纖維素凝膠，可改良紙強度。

對於紙中填料及/或顏料之總含量，以結構化材料之乾重計，填料及/或顏料尤其較佳以 1 wt% 至 60 wt%、較佳 5

wt%至 50 wt%、更佳 10 至 45 wt%、甚至更佳 25 wt%至 40 wt%、尤其 30 至 35 wt%之量存在。

本發明之另一態樣為使用如上文所定義之奈米纖維狀纖維素凝膠製備結構化材料，其中將凝膠與另外非原纖化纖維組合且使所得組合去水。

本發明之另一態樣為結構化材料，其藉由本發明方法或藉由使用用於製備所述結構化材料之奈米纖維狀纖維素凝膠而獲得。

由於奈米纖維狀纖維素凝膠之機械強度特性，其宜用於諸如以下應用：材料複合物、塑膠、油漆、橡膠、混凝土、陶瓷、面板、外殼、箔及膜、塗料、擠壓型材、黏著劑、食品或創傷癒合應用。

下述圖式及實施例及實驗用於說明本發明且不應以任何方式限制本發明。

【實施方式】

實施例

在本發明之情形下，使用以下術語：

- 固體含量[wt%]意謂總固體，亦即任何非揮發性材料（本文中基本上為紙漿/纖維素及填料）

- 纖維素固體含量[wt%]意謂以總質量計，僅纖維素材料（亦即原纖化之前的紙漿或原纖化之後的奈米纖維素）之分率。該值可使用總固體含量及填料與紙漿之比率計算。

- 組成物（例如手抄紙）中凝膠之添加量（比率）：任何百分比應理解為以組成物之總質量計（手抄紙為 100

wt%)，乾纖維素含量（參見上文）之 wt%。

- 根據 ISO 534 測定密度、厚度及體積，根據 ISO 536 測定克重（Grammage），根據 ISO 187:1997 進行 Clima 控制。

1.含標準 GCC 填料之奈米纖維狀纖維素凝膠

材料

填料（凝膠）：

-Omyacarb[®] 1 AV（OC 1 AV）（乾粉）

-Omyacarb[®] 10 AV（OC 10 AV）（乾粉）

兩者均購自 Omya AG；精細碳酸鈣粉末，由高純度白色大理岩製成；重量中值粒徑 d_{50} 分別為 1.7 或 10 μm ，由 Malvern Mastersizer X 量測。

-Hydrocarb[®] 60 AV（HC 60 AV）（分散產品）

購自 Omya AG：精選天然研磨碳酸鈣（大理岩），微晶，具有高精細度之菱形粒子形狀，呈預分散漿液之形式。重量中值粒徑 d_{50} 為 1.6 μm ，由 Sedigraph 5100 量測。懸浮液固體 = 78 wt%。

紙漿（凝膠）：

經乾燥之松木紙型（mat），白度：88.19%，TCF 漂白

經乾燥之桉木，白度：88.77%，TCF 漂白

未乾燥之松木，白度：88.00%

填料（手抄紙）：

-Hydrocarb[®] HO-ME（分散產品）

購自 Omya AG；精選天然研磨碳酸鈣（大理岩），微晶，

具有高精細度之菱形粒子形狀，呈預分散漿液之形式（固體含量 62 wt%）；重量中值粒徑 d_{50} 為 $0.8\ \mu\text{m}$ ，由 Sedigraph 5100 量測。

紙漿（手抄紙）：

-80 wt%短纖維（樺木）/20 wt%長纖維（松木），游離度：23°SR（白度：88.53%）

阻留助劑：

Polyimin 1530（購自 BASF）

凝膠形成

用安裝有磨粒等級 46（磨粒尺寸 $297\text{-}420\ \mu\text{m}$ ）之碳化矽石的超細摩擦式研磨機（Supermasscolloider，獲自 Masuko Sangyo 有限公司，日本）（型號 MKCA 6-2）加工凝膠。如供應商提供之手冊中所述調節動態 0 點（零點定義為石頭之接觸點，故此時石頭之間隙為 $0\ \text{mm}$ ）。將旋轉研磨機之速度設置為 1500 rpm。

如下製備待原纖化之懸浮液：將 80 g 乾紙型紙漿撕成 $40\times 40\ \text{mm}$ 之片，且添加 3920 g 自來水。在使用濕紙漿之情況下，將 800 g 紙漿（固體含量：10 wt%）與 3200 g 自來水混合。

在 $10\ \text{dm}^3$ 桶中使用直徑為 70 mm 之溶解盤（dissolver disk）以 2000 rpm 攪拌各懸浮液。以 2000 rpm 攪拌懸浮液至少 10 分鐘。

首先，藉由使紙漿通過具有開放石頭間隙（ $0\ \mu\text{m}$ ）的研磨機兩次來使紙漿崩解。隨後，將石頭間隙收緊至 $-200\ \mu\text{m}$

以使紙漿藉由通過兩次而原纖化。向此原纖化紙漿懸浮液中添加填料（表 1），且藉由以 -300 至 -400 μm 之石頭間隙循環三次來研磨此混合物。

表 1：

樣品	填料：紙漿之重量比 (乾重/乾重)	填料	紙漿	纖維素固體含量[wt%]
A	2 : 1	OC 10 AV	松木，乾	2
B	3 : 1	OC 10 AV	松木，乾	2
C	3 : 1	OC 1 AV	松木，濕	2
D	3 : 1	OC 10 AV	松木，濕	2
E	2 : 1	HC 60 AV	松木，乾	2
F	10 : 1	OC 1 AV	松木，乾	2

手抄紙形成

用 10 dm³ 自來水稀釋 60 g 乾重的木頭及纖維之糊狀物（其由 80 wt% 樺木及 20 wt% 松木構成，SR 值為 23°）及相應量之奈米纖維素凝膠（參見表 2）。添加一定量之填料（Hydrocarb[®] HO-ME）以獲得以最終紙重量計的所要總填料含量（參見表 2）。攪拌 15 分鐘之後，且在添加以紙之乾重計 0.06 乾重% 聚丙烯醯胺阻留助劑之後，使用 Rapid-Köthen 型手抄紙形成器形成 80 g/m² 克重的手抄紙。使用 Rapid-Köthen 型乾燥器乾燥各手抄紙。

藉由於加熱至 570°C 之馬弗爐（muffle furnace）中灼燒 1/4 乾手抄紙來測定填料含量。灼燒完成之後，將殘餘物轉移至乾燥器中進行冷卻。當達到室溫時，量測殘餘物之重量，且將該質量與最初量測之乾 1/4 手抄紙之重量相關聯。



表 2：

手抄紙編號	基重 [g/m ²]	紙漿[wt%，乾重 /乾重]	灰分(總填料含 量) [wt%]	凝膠類型 (表 1) [wt%， 乾重/乾重]					
				A	B	C	D	E	F
1 (比較)	80	80	20						
2 (比較)	80	70	30						
3 (本發明)	80	67	30	3					
4 (本發明)	80	64	30		6				
5 (本發明)	80	44	50		6				
6 (本發明)	80	67	30			3			
7 (本發明)	80	41	50				9		
8 (本發明)	80	67	30					3	
9 (本發明)	80	67	30						3

手抄紙測試

通常，添加填料儘管可改良光學特性，但對紙張之機械特性具有一定的去穩定作用。

然而，如可由以下實驗得知，含凝膠紙之機械特性類似或優於不含本發明凝膠之手抄紙的機械特性，甚至在較高填料含量下，及在相同或較佳之光學特性下亦如此。此外，該等手抄紙具有顯著較高之空氣阻力，此對於油墨滲透及印刷而言為一優點。

如下測試且特性化手抄紙：

1. 機械特性

本發明手抄紙之機械特性由其斷裂長度、斷裂伸長率、抗拉指數、E 模數、裂紋擴展功 (tear growth work) 及內聚力特性化。

藉由拉伸測試根據 ISO 1924-2 測定手抄紙之斷裂長度、斷裂伸長率、抗拉指數及 E 模數 (彈性模數)。根據

DIN 53115 測定裂紋擴展功。根據 SCAN-P80:98/TAPPI T 541 om 測定內聚力。

如由圖 1、2、3、4、5 及 6 得知，第 1 號及第 2 號比較手抄紙之斷裂長度、斷裂伸長率、抗拉指數、E 模數及內聚力值隨填料含量增加而減小。

觀察本發明之手抄紙，可見相較於第 2 號比較手抄紙，含有 30 wt% 填料及另外凝膠之第 3 號、第 4 號、第 6 號、第 8 號及第 9 號手抄紙中之任一者具有較佳斷裂長度、斷裂伸長率、抗拉指數、E 模數、裂紋擴展功及內聚力特性。

相較於填料含量低得多的比較手抄紙，甚至含有高達 50 wt%-之量的填料及本發明凝膠的第 5 號及第 7 號手抄紙亦具有類似或較佳斷裂長度、斷裂伸長率、抗拉指數、E 模數、裂紋擴展功及內聚力特性。

2. 光學特性

本發明之手抄紙的光學特性由其不透明度、光散射及光吸收性特性化。

根據 DIN 53146 測定手抄紙之不透明度。根據 DIN 54500 測定散射及吸收性。

如可由圖 7、8 及 9 得知，第 1 號及第 2 號比較手抄紙之不透明度（測定為克重減小之不透明度）、光散射及光吸收性隨填料含量增加而增加。

觀察本發明之手抄紙，可見相較於第 2 號比較手抄紙，含有 30 wt% 填料及另外凝膠之第 3 號、第 4 號、第 6 號、第 8 號及第 9 號手抄紙中之任一者具有類似或較佳不透明

度、光散射及光吸收特性。

相較於具有較低填料含量之比較手抄紙，含有高達 50 wt%-量的填料及本發明凝膠的第 5 號及第 7 號手抄紙具有較佳不透明度、光散射及光吸收特性。

3. 空氣阻力

根據 ISO 5636-1/-3 測定空氣阻力。

如可由圖 10 得知，第 1 號及第 2 號比較手抄紙之空氣阻力隨著填料含量增加大致相同或略微增加。

觀察本發明之手抄紙，可見相較於第 2 號比較手抄紙，含有 30 wt% 填料及另外凝膠之第 3 號、第 4 號、第 6 號、第 8 號及第 9 號手抄紙中之任一者具有顯著較高之空氣阻力。

在此方面，含有高達 50 wt%-量的填料及本發明凝膠的第 5 號及第 7 號手抄紙具有最高空氣阻力。

2. 含標準 PCC 填料之奈米纖維狀纖維素凝膠

材料

填料 (凝膠):

-Hydrocarb[®] 60 AV (HC 60 AV) (分散產品)

購自 Omya AG: 精選天然研磨碳酸鈣 (大理岩), 微晶, 具有高精細度之菱形粒子形狀, 呈預分散漿液形式。重量中值粒徑 d_{50} 為 $1.6\ \mu\text{m}$, 由 Sedigraph 5100 量測。懸浮液固體 = 78%。

紙漿 (凝膠):

經乾燥之松木紙型, 白度: 88.19%; TCF 漂白

經乾燥之桉木，白度：88.77%；TCF 漂白

填料（手抄紙）：

-PCC（沈澱碳酸鈣）

購自 Omya AG；偏三角面體粒子形狀， d_{50} 為 $2.4\ \mu\text{m}$ ，由 Sedigraph 5100 量測。比表面積： $3.2\ \text{m}^2/\text{g}$ ；懸浮液固體：20 wt%；pH：8。

紙漿（手抄紙）：

-100%桉木，精製至 30°SR （TCF 漂白工序；白度 = 88.7%）

阻留助劑：

Polyimin 1530（購自 BASF）

凝膠形成

用安裝有磨粒等級 46（磨粒尺寸 $297\text{--}420\ \mu\text{m}$ ）之碳化矽石的超細摩擦式研磨機（Supermasscolloider，獲自 Masuko Sangyo 有限公司，日本）（MKCA 6-2 型）加工凝膠。如供應商提供之手冊中所述調節動態 0 點（零點定義為石頭之接觸點，故此時石頭之間的間隙為 $0\ \text{mm}$ ）。將旋轉研磨機之速度設置為 1500 rpm。

如下製備待原纖化之懸浮液：將 80 g 乾紙型紙漿撕成 $40\times 40\ \text{mm}$ 之片，且添加 3920 g 自來水。將紙漿紙型浸泡在水中隔夜。次日，在 $10\ \text{dm}^3$ 桶中使用直徑為 $70\ \text{mm}$ 之溶解盤以 2000 rpm 攪拌懸浮液。以 2000 rpm 攪拌懸浮液至少 10 分鐘。

首先，藉由使紙漿通過具有開放石頭間隙（ $0\ \mu\text{m}$ ）的

研磨機兩次而使紙漿崩解。隨後，將石頭間隙收緊至 -200 μm 以使紙漿藉由通過兩次而原纖化。向此原纖化紙漿懸浮液中添加填料（表 3），且藉由以 -300 至 -400 μm 之石頭間隙循環三次研磨此混合物。

表 3：

樣品	填料:紙漿之重量比 (乾重/乾重)	填料	紙漿	纖維素固體含量[wt%]
G	2 :1	HC-60 AV	桉木，乾	2
H	2 :1	HC-60 AV	松木，乾	2

手抄紙形成

用 10 dm³ 自來水稀釋 60 g 乾重之桉木漿 (SR 值為 30°) 及相應量之奈米纖維素凝膠（參見表 4）。添加一定量之填料（PCC FS 270 ET）以獲得以最終紙重量計的所要總填料含量（參見表 4）。攪拌 15 分鐘之後，且在添加以紙之乾重計 0.06 乾重 % 聚丙烯醯胺阻留助劑之後，使用 Rapid-Köthen 型手抄紙形成器形成 80 g/m² 克重的手抄紙。在 0.42 巴 (bar) 下濕壓各手抄紙 1 分鐘且使用 Rapid-Köthen 型乾燥器乾燥。

藉由於加熱至 570°C 之馬弗爐中灼燒 1/4 乾手抄紙來測定填料含量。灼燒完成之後，將殘餘物轉移至乾燥器中進行冷卻。當達到室溫時，量測殘餘物之重量，且將該質量與最初量測之乾 1/4 手抄紙之重量相關聯。

表 4：

手抄紙編號	基重 [g/m ²]	紙漿[wt% , 乾重/乾重]	灰分(總填料含 量) [wt%]	凝膠類型 (表 3) [wt% , 乾重/乾重]	
				G	H
10 (比較)	80	80.00	20		
11 (比較)	80	75.00	25		
12 (比較)	80	70.00	30		
13 (比較)	80	65.00	35		
14 (本發明)	80	75.38	23	1.62	
15 (本發明)	80	70.44	28	1.56	
16 (本發明)	80	65.50	33	1.50	
17 (本發明)	80	62.03	35	2.97	
18 (本發明)	80	74.39	24		1.61
19 (本發明)	80	68.46	30		1.54
20 (本發明)	80	63.52	35		1.48

手抄紙測試

如同在組合奈米纖維狀纖維素凝膠與標準 GCC 填料之手抄紙的情況下，當添加至手抄紙中之填料為標準 PCC 填料時發現對機械、光學及滲透及印刷特性具有類似作用。

因此，在類似光學特性下可顯著改良機械特性以及印刷及滲透特性（由各別手抄紙之透氣性表示）

如下測試且特性化手抄紙：

1. 機械特性

本發明手抄紙之機械特性由其斷裂長度、斷裂伸長率、抗拉指數、E 模數、裂紋擴展功及內聚力特性化。

藉由拉伸測試根據 ISO 1924-2 測定手抄紙之斷裂長度、斷裂伸長率及抗拉指數。根據 DIN 53115 測定裂紋擴展功。根據 SCAN-P80:98/TAPPI T 541 om 測定內聚力。

如可由圖 11、12、13、14 及 15 得知，第 10-13 號比較手抄紙之斷裂長度、斷裂伸長率、抗拉指數、裂紋擴展功及內聚力值基本上隨填料含量增加而減小。

觀察本發明之手抄紙，可見相較於相應比較手抄紙，含有相應量之填料及另外凝膠之第 14-20 號手抄紙中之任一者具有較佳斷裂長度、斷裂伸長率、抗拉指數、裂紋擴展功及內聚力特性。

2. 光學特性

本發明手抄紙之光學特性由其不透明度及光散射特性化。

根據 DIN 53146 測定手抄紙之不透明度。根據 DIN 54500 測定光散射。

如可由圖 16 及 17 得知，第 10-13 號比較手抄紙之不透明度及光散射隨填料含量增加而增加。

觀察本發明之手抄紙，可見相較於相應比較手抄紙，含有相應量之填料及另外凝膠之第 14-20 號手抄紙中之任一者具有類似或較佳不透明度及光散射特性。

3. 透氣性

根據 ISO 5636-1/-3 測定透氣性。

如可由圖 18 得知，第 10-13 號比較手抄紙之透氣性隨著填料含量增加大致相同或略微升高。

觀察本發明之手抄紙，可見相較於相應比較手抄紙，含有相應量之填料及另外凝膠之第 14-20 號手抄紙中之任一者具有顯著較低之透氣性。

4. 本特森粗糙度 (Bendtsen roughness)

根據 ISO 8791-2 測定本特森粗糙度。

表面粗糙度低對於壓延特性為有利的。表面粗糙度較低意謂壓延所必需施加之壓力較小。

如可由圖 18 得知，第 10-13 號比較手抄紙之本特森粗糙度隨填料含量增加而減小。然而，觀察本發明之手抄紙，可見相較於相應比較手抄紙，含有相應量之填料及另外凝膠之第 14-20 號手抄紙中之任一者具有類似或較低本特森粗糙度，從而提供低表面粗糙度。

【圖式簡單說明】

圖 1 展示含有 GCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的斷裂長度比較。

圖 2 展示含有 GCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的斷裂伸長率比較。

圖 3 展示含有 GCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的抗拉指數比較。

圖 4 展示含有 GCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的彈性模數比較。

圖 5 展示含有 GCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的裂紋擴展長度 (tear growth length) 比較。

圖 6 展示含有 GCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的內聚力比較。

圖 7 展示含有 GCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的不透明度比較。

圖 8 展示含有 GCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的散射比較。

圖 9 展示含有 GCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的吸收性比較。

圖 10 展示含有 GCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的空氣阻力比較。

圖 11 展示含有 PCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的斷裂長度比較。

圖 12 展示含有 PCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的斷裂伸長率比較。

圖 13 展示含有 PCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的抗拉指數比較。

圖 14 展示含有 PCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的裂紋擴展功比較。

圖 15 展示含有 PCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的內聚力強度比較。

圖 16 展示含有 PCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的不透明度比較。

圖 17 展示含有 PCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的光散射比較。

圖 18 展示含有 PCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的透氣性比較。

圖 19 展示含有 PCC 作為填料的先前技術手抄紙與本發明手抄紙的本特森粗糙度比較。

【 主 要 元 件 符 號 說 明 】

無

七、申請專利範圍：

1. 一種製造結構化材料之方法，

其特徵在於如下步驟：

(a) 提供纖維素纖維；

(b) 提供至少一種填料及/或顏料；

(c) 組合步驟 a) 之該等纖維素纖維與步驟 b) 之該至少一種填料及/或顏料以形成混合物；

(d) 在水性環境中、在該至少一種填料及/或顏料存在下使該等纖維素纖維原纖化直至形成奈米纖維狀纖維素凝膠，其中該凝膠的形成藉由監測依賴於剪切速率之該混合物的黏度來證實，其中當逐步提高剪切速率時，該混合物黏度的下降程度大於隨後逐步降低剪切速率時混合物對應黏度的提高程度，其中該逐步降低的剪切速率高於當剪切力接近 0 時之至少一部分的剪切速率範圍；

(e) 提供另外非原纖化纖維素纖維；

(f) 組合步驟 d) 之該凝膠與步驟 e) 之該等纖維；及

(g) 由該凝膠與該等纖維的組合製造結構化材料。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，

其特徵在於使步驟 f) 之該組合去水。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中任一項之方法，

其特徵在於步驟 a) 及/或 e) 之該等纖維素纖維獨立地選自由以下組成之群：桉木漿、雲杉木漿、松木漿、山毛櫸木漿、大麻漿、棉漿、竹漿、蔗渣以及再循環及/或脫墨漿及其混合物。

4.如申請專利範圍第3項之方法，

其特徵在於步驟a)之該等纖維素纖維以懸浮液形式提供，該懸浮液之固體含量為0.2至35 wt%。

5.如申請專利範圍第4項之方法，

其特徵在於步驟b)之該填料及/或顏料選自由以下組成之群：沈澱碳酸鈣、天然研磨碳酸鈣、表面改質碳酸鈣；白雲石；滑石；膨潤土；黏土；菱鎂礦；緞光白；海泡石、碳鈣鎂礦、矽藻土；矽酸鹽；及其混合物。

6. 如申請專利範圍第5項之方法，

其特徵在於步驟b)之該填料及/或顏料選自由以下組成之群：具有六方方解石、方解石及文石晶體結構的沈澱碳酸鈣。

7. 如申請專利範圍第5項之方法，

其特徵在於步驟b)之該填料及/或顏料選自由以下組成之群：超細個別柱狀、偏三角面體及菱形沈澱碳酸鈣。

8. 如申請專利範圍第5項之方法，

其中該天然研磨碳酸鈣係選自由以下組成之群：大理岩、石灰石及/或白堊；及其混合物。

9.如申請專利範圍第5項之方法，

其特徵在於步驟b)之該等填料及/或顏料粒子之中值粒徑為0.01至15 μm 。

10.如申請專利範圍第9項之方法，

其特徵在於在步驟e)中添加另外纖維之前、期間或之後，但在步驟d)之後且在步驟f)之前，添加至少一種另

外填料及/或顏料，其選自由以下組成之群：沈澱碳酸鈣；天然研磨碳酸鈣；表面改質碳酸鈣；白雲石；滑石；膨潤土；黏土；菱鎂礦；緞光白；海泡石、碳鈣鎂礦、矽藻土；矽酸鹽；及其混合物。

11.如申請專利範圍中第 10 項之方法，

其特徵在於在步驟 e) 中添加另外纖維之前、期間或之後，但在步驟 d) 之後且在步驟 f) 之前，添加至少一種另外填料及/或顏料，其選自由以下組成之群：具有六方方解石、方解石及文石晶體結構的沈澱碳酸鈣。

12.如申請專利範圍中第 10 項之方法，

其特徵在於在步驟 e) 中添加另外纖維之前、期間或之後，但在步驟 d) 之後且在步驟 f) 之前，添加至少一種另外填料及/或顏料，其選自由以下組成之群：超細個別柱狀、偏三角面體及菱形沈澱碳酸鈣。

13. 如申請專利範圍中第 10 項之方法，

其中該天然研磨碳酸鈣係選自由以下組成之群：大理岩、石灰石及/或白堊；及其混合物。

14.如申請專利範圍第 10 項之方法，

其特徵在於該等至少一種另外填料及/或顏料粒子之中值粒徑為 0.01 至 5 μm 。

15.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於步驟 b) 之該填料及/或顏料及/或該至少一種另外填料及/或顏料與選自由以下組成之群的分散劑結合：聚羧酸及/或其鹽或衍生物之均聚物或共聚物，該等衍

生物；基於丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、衣康酸之酯；丙烯醯胺或選自甲基丙烯酸甲酯之丙烯酸酯，或其混合物；鹼金屬聚磷酸鹽、膦酸、檸檬酸及酒石酸及其鹽或酯；及其混合物。

16.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於纖維與步驟 b) 之至少一種填料及/或顏料之該組合藉由以一或數個步驟向該等纖維中添加該填料及/或顏料或向該填料及/或顏料中添加該等纖維來進行。

17.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於步驟 b) 之該填料及/或顏料及/或步驟 a) 之該等纖維在該原纖化步驟 (d) 之前或期間整份添加或逐份添加。

18.如申請專利範圍第 17 項之方法，

其特徵在於步驟 b) 之該填料及/或顏料及/或步驟 a) 之該等纖維在該原纖化步驟 (d) 之前整份添加或逐份添加。

19.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於纖維與步驟 b) 之填料及/或顏料的重量比以乾重計為 1:33 至 10:1。

20.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於該原纖化藉助於均質機或超細摩擦式研磨機進行。

21.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於步驟 e) 之該等另外非原纖化纖維呈纖維網之形式。

22.如申請專利範圍第 1 項或第 2 項之方法，

其特徵在於該結構化材料為紙。

23.如申請專利範圍第 22 項之方法，

其特徵在於由該凝膠相對於該等另外非原纖化纖維之纖維素含量（以乾重/乾重計）表示的凝膠量為約 0.5 至 20 wt%。

24.如申請專利範圍第 23 項之方法，

其特徵在於填料及/或顏料之總含量以該結構化材料之乾重計為 1 wt%至 60 wt%。

25.一種奈米纖維狀纖維素凝膠之用途，其係如申請專利範圍第 1 項至第 24 項中的任一項所定義，其用於藉由組合該凝膠與另外纖維隨後使該組合去水來製備結構化材料。

26.一種結構化材料，其藉由如申請專利範圍第 1 項至第 24 項中任一項之方法或如申請專利範圍第 25 項之用途獲得，其為紙。

八、圖式：

(如次頁)