

公告本

88.7.23

申請日期	86.9.10
案 號	86113145
類 別	C09B 67/46

(以上各欄由本局填註)

A4

C4

第86113145號專利申請案中文說明書修正本
88年7月修正

發明專利說明書 444050

一、發明 名稱	中 文	製備高活性磺酸化木質素染料分散劑之方法，所製得之高活性磺酸化木質素染料分散劑及含彼等之染料組成分
	英 文	METHOD OF PREPARING HIGH ACTIVITY SULFONATED LIGNIN DYE DISPERSANTS, HIGH ACTIVITY SULFONATED LIGNIN DYE DISPERSANTS PRODUCED THEREBY AND DYESTUFF COMPOSITIONS CONTAINING THE SAME
二、發明人 創作	姓 名	1. 比德第力 2. 沙力 B. 哈登恩
	國 籍	美國
	住、居所	1. 美國南卡羅來納州喜樂山格瑞貝特利大道 1964 號 2. 美國南卡羅來納州富力海灘東阿克梯克大道 710 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商·西偉可公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國紐約州紐約市公園大道 299 號
	代 表 人 姓 名	約翰 A. 路克

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

444050

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

，☒有 ☐無主張優先權

本案已向美國申請專利；

1. 申請日：1996年9月12日 案號：08/712,905 號

2. 申請日：1996年9月12日 案號：08/712,906 號

3. 申請日：1996年9月12日 案號：08/712,907 號

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明()

發明領域：

本發明係關於一種作為染料分散劑之改良的新穎磺酸化木質素，及改良該磺酸化木質素活性及熱安定性之方法。

發明背景：

染料組成分通常包含諸如染料及分散劑及/或稀釋劑之染料塊。這些染料組成分廣泛地用於天然及合成纖維染色。染料組成分中的分散劑有三個基本功能：(1)幫助降低染料顆粒大小至微粒；(2)維持介質呈分散態；及(3)作為稀釋劑。

染料分散劑通常為以下兩主要型態之一：(1)木材製漿工業中的磺酸化木質素(經由亞磺酸漿化過程或牛皮紙(kraft)漿化過程)，其係將諸如木材、稻草、玉米稈、甘蔗渣等之木質纖維物質加以處理，以便由木質素中分離出纖維素或紙漿；或(2)來自石油工業之磺酸鈉。本發明係關於磺酸化木質素染料分散劑。亞磺酸(或雙亞磺酸)木材製漿製程之木質素係回收自所謂“黑漿液”的木材製漿，其係為一種木質磺酸；然而，牛皮紙(或磺酸)木材製漿製程之木質素則係回收自諸如木質素鈉鹽(由 Westvaco 企業以 Indulin® 商品名行銷之產品)之黑漿液。回收的木質素經磺酸化或甲磺酸化以作為染料分散劑(Westvaco 企業以 Polyfon®、Kraftsperser® 及 Reax® 商品名行銷之產品)。如此所述之磺酸化木質素一詞一般係指前述之木質磺酸、磺酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

化木質素或甲磺酸化木質素。

以磺酸化木質素作為染料組成分分散劑之優點為(1)可利用性及(2)獨特的物性，其包括可與許多染料系統相容，及在室溫及高溫下出色的分散特性。但是，不管是以亞磺酸木質素或牛皮紙磺酸化木質素作為分散劑，都有許多缺點。這些負面因子包括所使用木質素之纖維印染(如乾燥木質素粉末呈棕色)及熱安定性(如染色過程係在高溫下進行)。這些負面特性對染色者言為一難題且已有許多嘗試克服這些缺點。

已有許多能改善磺酸化木質素的新方法及製程被發展出來，在不會對其特性造成任何負面影響而使磺酸化木質素無法成為欲求之染料分散劑的情況下，降低以這類物質作為染料分散劑之缺點。美國第 4,001,202 號專利描述了具改良纖維印染特性、可作為染料分散劑之磺酸化木質素之製備方法，其係藉木質素與表鹵醇反應。且美國專利案第 4,338,091 號也教導了以改良過的木質素與亞磺酸鈉及一醛類反應，該木質素係先以雙硫酸鈉進行前處理。

更適合作為染料分散劑之反應或改良木質素的其餘實施例包括美國專利案第 4,184,845、4,131,564、3,156,520、3,094,515、3,726,850、2,680,113 及 3,769,272 號。所列之文獻係為了顯示目前之技術狀態且並無意涵概所有與木質素相關的改良。

雖然處理及製備上述磺酸化木質素的方法可在染色過程中提供些許優點，但迄今尚未有人擁有一種具有根據

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

所請製程製造出之改良產品諸多優點之產品。

在染色過程中，只有當染料於纖維上耗盡時其才會成為纖維的一部份。留在廢液中的木質素及其他染色佐劑，須要以一級及二級廢物處理設備處理。雖然木質素是天然物質，但木質磺酸物一般被認為較不易被生物分解(雖然其仍比石油工業中的合成分散劑較易被生物分解)，且當超過染房或市政廢水處理設備容量所能處理的範圍時，常被視為對環境有害。

解決問題的方法之一為增加木質素分散劑的染料分散劑活性(活性一詞係指使分散劑能有效作用時所需之量；所需分散劑量愈少，則其活性愈高；意即所須之分散劑愈多，則其活性愈低)。增高活性可降低所須使用的染色劑量並減少廢水處理問題。

所以本發明之一般目的在提供具改良性質的磺酸化木質素，使其能作為染料分散劑。

本發明之一特定目的在增加磺酸化木質素的活性。

本發明的另一目的在提供一種改良包括磺酸化木質素在內之染料配方熱安定性的方法。

本發明之其他目的、發明本身及優點將詳述於以下之發明詳述中。

發明概述：

已知染料組成分中作為染料分散劑之磺酸化及甲磺酸化木質素，可藉由將該磺酸化及甲磺酸化木質素中低分

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

子量部份去除來改善木質素的熱安定性，而使活性出現驚人成長。較好是，將磺酸化及/或甲磺酸化木質素中所有低分子量部份幾乎完全去除。或者，藉著將回收自黑漿液之木質素中低分子量部份去除，並將木質素中平均分子量較高的部份加以磺酸化及甲磺酸化，也能使染料分散劑達到類似的改良。較好是，將木質素低分子量部份幾乎完全去除，接著將其餘木質素分子量較高的部份磺酸化及/或甲磺酸化。

圖式簡單說明：

第1圖為木質素中不同分子量部分之熱安定性數據的比較，其係被接著磺酸化並作為分散橘30染料(Disperse Orange 30 dyestuff)之分散劑使用。

第2圖為木質素中不同分子量部分之熱安定性數據的比較，其係被接著磺酸化並作為分散紅167:1染料(Disperse Red 167:1 dyestuff)之分散劑使用。

第3圖為內含分散紅167:1染料之磺酸化木質素的兩種分子量部分及其組合之熱安定性數據，用以比較其相對之染料分散劑活性。

第4圖為熱安定性數據柱狀圖，用以比較內含分散橘30染料之磺酸化木質素染料分散劑及市售磺酸化木質素染料之相對分子量。

第5圖為熱安定性數據柱狀圖，用以比較內含分散紅167:1染料之磺酸化木質素染料分散劑及市售磺酸化木質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

素染料之相對分子量。

第 6 圖為為熱安定性數據柱狀圖，用以比較內含分散藍 79:1 染料之磺酸化木質素染料分散劑及市售磺酸化木質素染料之相對分子量。

第 7 圖為熱安定性數據柱狀圖，用以比較內含分散藍 60 染料之磺酸化木質素染料分散劑及市售磺酸化木質素染料之相對分子量。

第 8 圖為相較於市售(未分離)磺酸化木質素染料分散劑，該內含分散橘 30 染料之磺酸化木質素染料分散劑之特定分子量部分在不同劑量下之熱安定性數據柱狀圖。

第 9 圖為相較於市售(未分離)磺酸化木質素染料分散劑，該內含分散紅 167:1 染料之磺酸化木質素染料分散劑之特定分子量部分在不同劑量下之熱安定性數據柱狀圖。

第 10 圖為相較於市售(未分離)磺酸化木質素染料分散劑，該內含分散藍 79:1 染料之磺酸化木質素染料分散劑之特定分子量部分在不同劑量下之熱安定性數據柱狀圖。

第 11 圖為相較於市售(未分離)磺酸化木質素染料分散劑，該內含分散藍 60 染料之磺酸化木質素染料分散劑之特定分子量部分在不同劑量下之熱安定性數據柱狀圖。

發明詳述：

五、發明說明()

木質素乃是結合在多數高等植物細胞壁之多醣化物上的一種無定形的苯基丙烷聚合物。因為所形成木質素本身多變的特性，因此迄今仍然不知其三度空間的絕對結構。透過許多植物木質素樣品的降解研究可知，木質素聚合物主要係由香草醇、香豆醇及芥子醇於自由基態下經植物過氧化酶聚合而成，正因這些自由基反應而使其結構呈現出不定的特性。

本發明製程可使用回收自任何已知木材製漿製程之木質素。但較好是來自牛皮紙木材製漿製程中以其鈉鹽形式存在之天然木質素。在牛皮紙木材製漿過程中，天然木質素經強鹼處理分解後可產生不同分子量範圍之可回收木質素(參見以下實施例1中之表I)。由此製程中回收之木質素形成可溶性鈉鹽而與纖維素分開並溶於漿液中。藉著將黑漿液 pH 降低至木質素鹽無法溶解之值($\sim$ pH9-10)，而由一般稱為黑漿液之廢漿液中回收此木質素。

藉由添加諸如二氧化碳之酸性物質可輕易的使內含木質素鹽之黑漿液 pH 下降。當酸被加入至黑漿液中，pH 會即刻下降，如此可將木質素分子上已呈游離態的酚酯基團轉化成自由酚態或酸態。此種轉化將使木質素無法溶於黑漿液中而沉澱出來。

藉此沉澱步驟自黑漿液中所回收的鹼性木質素乃是不溶於水的產物。本發明中取自牛皮紙、蘇打或其他鹼性製程之木質素，並不以磺酸化產物回收，但可藉由與諸如雙亞磺酸或亞磺酸之物質反應而將其磺酸化。一種磺酸化

五、發明說明()

木質素乃是內含至少一種有效量磺酸基團之任何木質素，使其可溶於微酸及 pH 稍高之溶液中。在回收的木質素中總是存在有一顯著之低分子量部分，無論該亞磺酸木質素係以木質磺酸(見表 IV)形式存在或是以可被磺酸化或甲磺酸化(見表 II)之磺酸木質素(見表 I)形式存在。

美國專利案第 4,551,151 號中，Dilling 揭示分子量約在 5000 或 5000 以下之木質素會影響任一後續磺酸化木質素物質之染料組成分的熱安定性表現。Dilling 案教示了將含木質素鹽之鹼性黑漿液酸化至一 pH 值，在該 pH 值下僅餘少量分子量約在 5000 或 5000 以下之木質素不會隨高分子量木質素產物沉澱，而仍保留在黑漿液中。

常見於 Dilling(U.S. 4,551,151)方式的問題之一乃是，藉加酸自黑漿液中分離木質素，通常涉及酚酸基的解離，在該酚酸基質子化後，會使木質素沉澱。因酸化過程中過高的電解質濃度，很容易造成鹽析(salting out)現象。假設質子化基團數目相同，考慮體積大小，則分子量小者應較分子量大者更能留在溶液中一段較長的時間。以適合之 pH 及接下來的過濾為準，則所分離出分子量小者應具有較多的親水性酚，其酸性隨鄰近不同之官能基而所不同。此大大地改變了溶解度與 pH 值間的關係，使得幾乎不可能只分離出低分子量部分。事實上，採用已獲專利的方法來使所去除之低分子量(<5000)部分達到最大，將無可避免也會除去顯著比例之中等分子量部分。除了失去此物質對欲求分散劑性質的貢獻外，加上其分離方法欠缺效

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

率，因此經濟效應低。

本發明，並沒有如 Dilling(U.S.'151)所教示需於黑漿液中分離出特定木質素部份。再者，磺酸化及甲磺酸化木質素的分餾並不依賴 pH 來進行控制。

與離子沉澱原則相反的是，本發明分離係僅以分子量大小為準，從以下實施例將清楚地了解自不同的磺酸化亞磺酸木質素及甲磺酸化及磺酸化牛皮紙木質素中去除低分子量部分，係在不會影響木質素官能基團的情況下進行；因此本發明方法是分離方法上一大改良，轉而提供一大幅改良過的磺酸化木質素分散劑產物。本發明方法不僅提供了一大幅改良且高活性之染料分散劑，其亦使分散劑製造商能針對一特定染色系統來設計並製造合適的分散劑。

對傳統之木質素分離法(如酸化、共凝及過濾/傾出)而言，習知以木質素為底之染料分散劑的下一步發展乃是將木質素適當的磺酸化。需知木質素磺酸化的程度係與該木質素在水溶液中的溶解度及該木質素的黏度成正比。因此，一磺酸化木質素之溶解度可作為測定其磺酸化程度的依據。

習知磺酸化木質素方法之一為藉該木質素與亞磺酸鈉及甲醛反應而將鹼性木質素甲磺酸化。此方法見於 E.Adler 等人所提之美國專利案第 2,680,113 號中。甲磺酸化在木質素分子之芳香性核心的作用模式乃是以 $-CH_2SO_3H$ 基與該芳香性核心鍵結。Alder 教示以此類甲磺

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

酸劑處理木質素之溫度範圍在 50°C 至 200°C 間，適當範圍在 80°C 至 170°C 間，較佳是界於 100°C 至 160°C 間。所用亞磺酸量，以無水亞磺酸鈉計算，可自無水木質素量之 10% 至 100% 間作變化，且所使用之醛量相等於亞磺酸用量或更低，至約 1% 左右，以無水木質素物質量來進行計算。較佳是在鹼性溶液中進行處理。

也可將鹼性木質素甲磺酸化，其中鹼性木質素係與水混合形成泥漿。在泥漿中加入諸如亞磺酸鈉及甲醛之甲磺酸化劑。亞磺酸鈉對甲醛之比範圍從約 1.1:0.1 至約 2.5:1.0，較佳之範圍約為 1.3:0.8。已知相較於甲醛，添加過量的亞磺酸鈉可生成較多低分子量的磺酸化木質素產物。

當甲醛與亞磺酸鈉以其化學計量比例結合時幾乎立即生成羥基甲烷磺酸酯，並進而與木質素反應形成磺酸化木質素衍生物。僅 90% 之羥基甲烷磺酸酯中間物係以欲求形式存在，另 10% 則一直以反應物形式存在。該 10% 反應物的難題在於甲醛會與欲進行磺酸化之木質素進行偶合反應。因此在反應溶液中未反應之甲醛量愈少應愈有利。其可藉改變亞磺酸鈉對甲醛之莫耳比率而達到。若增加亞磺酸鈉對甲醛之莫耳比率，則會以剩餘未反應之甲醛來生成較高量的羥基甲烷磺酸酯中間物。所增加的亞磺酸鈉量會導致聚合度變低且必然地產生較低分子量的磺酸化木質素。

在進一步的磺酸化方法中，將沉澱的木質素施以酸洗

五、發明說明()

步驟，較好是以硫酸，且乾燥後產生 pH 範圍界於 1.5 至約 5.0 間之木質素。當木質素與水結合形成約含 25% 固體之泥漿液時，在此 pH 下，該木質素係以沉澱態存在。若木質素漿液 pH 小於 5 時，以氫氧化鈉將 pH 提高至約 5。此時，加入亞磺酸鈉以提高反應混合物之起始 pH 範圍至約 7 至 7.5 間。

磺酸化係隨著加入甲醛將漿液 pH 提高至約 8.0-9.2 間而開始。之後將此漿液溫度提高至約 130°C 至約 175°C 間，較佳之溫度約為 140°C。維持此溫度一段時間，約 30 分鐘至 12 小時，最佳是約 12 小時。

用低 pH 及低溫有兩項優點。其一為比起正常反應條件，在此條件下木質素較不易分解。事實上磺酸化發生在低 pH 下，表示所得之磺酸化木質素產物之 pH 值，會較以其他方法所得之木質素產物的 pH 值來得更低。

當以磺酸化木質素作為染料分散劑時，該木質素 pH 範圍較佳是在約 4-8 間。若木質素磺酸化係發生在高 pH 值下，則所得磺酸化木質素會有高 pH。若壓塊調配者以該磺酸化木質素為分散劑時，染色者需要添加酸至該木質素中以降低 pH，此舉將造成額外的花費。藉由在低 pH 下將木質素磺酸化以獲得磺酸化木質素，其所須使用的酸較少甚或不需使用酸來使其適於染料分散劑。

所有以上磺酸化及甲磺酸化木質素及其他先前文獻之磺酸化木質素，亞磺酸或鹼性木材製漿製程都係本發明方法主旨所在。改良之磺酸化或甲磺酸化木質素染料分散

五、發明說明()

劑係藉去除分子量 3,000 以下，較佳是 10,000 以下，之磺酸化及甲磺酸化木質素部份。因此，當木質素係回收自硫酸、蘇打或其他鹼性木材製漿過程時，磺酸化及甲磺酸化可顯著增加木質素之分子量，本發明之改良木質素分散劑亦可藉著將回收木質素分餾，將分子量 3,000 以下(以低於 10,000 較佳)的部份幾乎完全去除，且緊接著將其餘木質素分子量較高的部份磺酸化及或甲磺酸化。當沒有低分子量的部份時，必會提高木質素分散劑之平均分子量，而本發明組成分並不是由特定之平均分子量範圍來定義，因為平均分子量之增加可源自其他除了沒有此低分子量部份之原因。

去除低分子量部份之方法或方式(或，至少，實質去除)並不嚴苛。本發明之標的係僅關於改良的磺酸化木質素染料分散劑，基本上為不含低分子量部份。因為有多種決定分子量的方法，其可能有不同的結果，本發明係關於改良的磺酸化或甲磺酸化木質素染料分散劑，其特徵在於缺少分子量低於 3,000 的部份(或較佳地以特徵在於缺少分子量低於 10,000 的部份)，其係以超過濾決定。尤其是在此所述的超過濾為以可過濾分子量 3,000 之超過濾膜(或最佳係以可過濾分子量 10,000 之膜)於 Amicon(或類似物)之超過濾單元上進行過濾。如實施例 1 所述，由超過濾所提供之所有磺酸化木質素染料分散劑低分子量部份係經凝膠滲透色層分析(GPC)來測定。使用圓盤膜乃適用於實驗規格；然而，使用螺旋形膜之通透率較高，其係較適合

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明()

大量製程規格使用。

一種與染料一起將木質素/磺酸化木質素低分子量部份去除或幾乎完全去除並產生本發明之改良染料組成分的其他方法為逆滲透法。另一種可將木質素/磺酸化木質素低分子量部份幾乎完全去除之取代方法涉足將低分子量部份與(a)木質素物質進行交鏈反應，接著將其磺酸化及/或甲磺酸化，或是與(b)磺酸化及/或甲磺酸化木質素進行交鏈反應。再者，藉預交鏈反應也可降低低分子量部份的體積大小，並可使後續分餾過程中產物的流失率降至最低。

依本發明所製備的磺酸化木質素可用作染料組成分之分散劑。該分散劑所需量視特定的染料塊、所染色物及效果而定。所使用特定染料塊乃是在製作染料分散劑組成分用來決定其最適量之最重要因子。一般而言，量隨染料而不同。

以下僅為實施例且本發明之實施並不限於此。

實施例 1

為鑑別相關案中染料木質素之結構-特性-表現關係，將藉低 pH 沉澱法自牛皮紙木材製漿製程之黑漿液(Indulin A)中所回收的木質素，以超過濾將其分成五種不同的分子量部分。此分餾法係以 Amicon 螺旋形膜在 Amicon RA2000 超過濾單元上進行。以 50%NaOH 將 pH 調整至 11，將固體部分調整至 10%。將 Indulin 分別透過 100K、30K、10K、

五、發明說明()

及 3K 之膜過濾。沖洗各部份，直到流出液是澄清。分餾液之分子量數據係以凝膠滲透色層分析(GPC)決定，如表 I 所示。

表 I

Indulin® 部分	Mn ¹	Mw ²	Mz ³	產率 %
>100K	600	25900	48000	18
>30K<100K	180	6300	13400	18
>10K<30K	130	4000	9000	33
>3K<10K	80	1900	4500	11
<3K	40	1200	3100	20

¹ 平均數量分子量² 平均分子量³ 最高分子量

表 I 分餾液之平均分子量係以濃度為 1 mg/ml 之木質素樣本所測定出來的，其係以重量百分率比上液態動相(乙晴與 0.1N 硝酸鈉之 20:80 混合物，pH 11.0)中之固體重所定出的(%wt/wt)。在分析前讓木質素樣本平衡至少 8 小時，並通過 0.45 微米膜。將 100μl 上清液注入四個 Waters® Ultrahydrgel 管柱(分別是 1000、500、250 及 120Å)並在 40°C 下平衡，用設定在 280 nm 之 486 紫外線偵測器(UV486)測定波峰。以範圍較狹窄之聚苯乙稀磺酸酯標準物來製出校準曲線。此曲線為通過原點之一次曲線。

不同分餾液依其不同之酸化點 1.1, 1.5 及 2.4 克進行三種不同程度的磺酸化。如稍早提及的，溶解度測定可有效地測量磺酸化程度。所以磺酸化程度可藉能促使溶液中

五、發明說明()

木質素沉澱(0.175 克，以固體為準，用蒸餾水稀釋至 35 克)所需之 10N 硫酸量(克)。 $<3K$ 之分餾液並沒有磺酸化，可能係因所具支鏈反應位置較少之故，但此分餾液確有甲磺酸化至酸點 1.5。一旦分餾液磺酸化後，分子量即不再有明顯變化。

不同磺酸化分餾液之熱安定性可藉厭水性染料(分散紅 167:1)及親水性染料(分散橘 30)於小塊染色中測知(以購自 Werner Mathis 之 Zeltex 小塊-染色單元進行測試，例如 1L/min, 70°C - 130°C , @ $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 及壓力 2 巴)。測試的結果如第 1 圖及第 2 圖所示，與 Reax[®] 85A 的結果相比較(一種工業上認可具高熱安定性之習知的磺酸化木質素染料分散劑)。

用兩種染料測試，該 $>10K<30K$ 及 $>30K<100K$ 分餾液具有較高的熱安定性，且等於或優於 Reax[®] 85A 標準物。此兩種分餾液之溶解度對熱安定性並無影響。

視溶解度不同，該 $>100K$ 及 $>3K<10K$ 分餾液熱安定性等於或低於 Reax[®] 85A 的熱安定性。對分散橘 30 而言， $>100K$ 分餾液的熱安定性隨溶解度的增加而有明顯被破壞的情形。但對厭水性染料分散紅 167:1 而言，則不會出現這種情況，對所有不同磺酸化程度之木質素而言，其熱安定性均與 Reax[®] 85A 之熱安定性相同。對兩種測試染料而言， $>3K<10K$ 分餾液之熱安定性均隨溶解度的增加而降低，但以使用分散紅 167:1 者較明顯。

有趣的是，第 3 圖中以 50/50 比例載入之 $>30K<100K$

五、發明說明()

及 $>3K<10K$ 分餾液，其效果也相當不錯。從這些試驗結果可知，高分子量木質素之活性遠較先前所提為高，且低分子量部分並不參與染色過程。

實施例 2

實施例舉出以不同親水性及厭水性之四種染料(分散橘 30、分散藍 79:1、分散紅 167:1 及分散藍 60)來測試 Reax® 85A 之不同分子量部分與染料分散劑應用中，木質素熱安定性間的關係。Reax® 85A 乃是一種磺酸鈉木質素，其係藉由將回收自牛皮紙木材製漿之木質素經甲磺酸化後所製備而成，並由 Westvaco 公司以染料分散劑形式行銷於全球市場。以可過濾分子量在 50K、10K、3K、1K 及 500 之碟形膜在 60psi 之氮氣下，於 Amicon 超過濾室中成功地將不同量之 Reax85A 移除。所去除之低分子量百分比及其剩餘部分示於表 II 中。

表 II

Amicon 膜	酸化點(g)	去除物質(%)
500	1.7	9.0
1K	1.6	12.8
3K	1.2	30.0
10K	0.8	38.9
50K	0.7	47.1

五、發明說明()

相較於未分餾之 Reax[®] 85A 的熱安定性表現，各 Reax[®] 85A 分餾液部分其染料分散劑所表現之熱安定性測量，係以 Werner Mathis 小塊染色儀器，在流速 1L/min、70°C-130°C 以上之溫度範圍下，隨壓力 2 巴以 2°C/min 的速率增加。該比較之結果圖示於第 4-7 圖。

第 4-7 圖指出當從 Reax[®] 85A 中去除分子量小於 3000 的部份後，可得四種不同染料之最佳高溫安定性。分壓面積(y-axis)代表熱安定性；且面積愈大，其熱安定性愈差。表 II 顯示分餾過程可除去 30% 之低分子量木質素及無機鹽。第 4-7 圖亦指出在所改善之熱安定性開始變糟前，所能移除之木質素量亦有一定。

第 8 圖顯示採用分散橘 30 可將高分子量部份劑量減少約 40%-45%，且仍與商業上未分餾之 Reax[®] 85A 的熱安定性相同。以分散橘 30 於 >3K 及 >10K 兩分餾液部分所作的劑量研究雖未涵蓋在第 8 圖中，但兩分餾液的結果相同。

同樣的趨勢也見於分散紅 167:1、分散藍 79:1 及分散藍 60(分別列於第 9-11 圖)，除了這些染料劑量可分別被明顯降低至 70%、50% 及 80% 以下。(分散紅 167:1 及分散藍 79:1 為厭水性染料而分散藍 60 為較親水性)。較低劑量的分散劑對木質素本身不易被生物降解的特性有些許助益，因在完成染色後，僅須添加少量分散劑於一級及二級廢水處理設備中。

五、發明說明()

實施例 3

為測定本發明木質素染料分散劑所能改良之染料色彩強度，以市售經過濾分餾除去分子量在 3000 以下的部分之 Reax[®] 85A0.0 經熱安定沸點試驗以目前工業標準比較其相對色彩強度。所用熱安定沸點試驗包括將 1 克染料(100%為準)分散於 200ml 蒸餾水中。用稀醋酸調 pH 至 4.5。之後將分散液加熱至 100°C(沸點)，並維持在 100°C 下 15 分鐘。將加熱過的分散液，於 22 吋的真空濾器下經已預稱重並疊在 Whatman#4 號濾紙上之 11cm、Whatman #2 號濾紙上進行真空過濾。以殘留在 #2 號濾紙上殘餘物為準進行評估。

結果顯示於表 III。

表 III

染料型式	Reax [®] 85A 標準物 之色彩強度(%)	高分子量 Reax [®] 85A 之色彩強度(%)
分散橘 30	100	175
分散藍 79:1	200	275
分散紅 167:1	100	200
分散藍 60	200	300
分散紅 60	200	264

當沸點測試熱安定性係在高色彩強度下(超過目前工業標準)相比較時，所有 Reax[®] 85A 標準物配方均無法通過測試，且所有高分子量 Reax[®] 85A 配方在較高的色彩強度下均能通過熱安定性測試。

五、發明說明()

實施例 4

本實施例顯示了有關染料組成分熱安定性的改良，其係以衍生自亞磺酸木材製漿黑漿液、並已去除了低分子量部份之木質磺酸分散劑來進行測試。所有測試的樣本均係由 Borregaard 所製造之商用染料分散劑。如先前實施例，以可過濾分子量 3,000 之超過濾膜來去除每一樣品之分子量部份。所進行的測量示於下表 IV 中。所測量之分子量係平均分子量；酸點係以 10N 之 H_2SO_4 決定；且最後一欄顯示達到相同或相似熱安定性時所容許降低之劑量百分比。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明()

表 IV

樣品 (先驅物)	產率 (%)	去除 (%)	先驅物 分子量	>3K 分子量	AP 先驅物	AP >3K	先驅物之 熱安定性 (巴 °C)	>3K 之 熱安定性 (巴 °C)	>3K 之 熱安定性 (巴 °C)
Ufoxane-RG	49.1	50.9	11,100	13,600	10.1	5.2	58.5	49.9	56.4 (25%以下)
Dynasperse B	38.4	61.6	8,600	12,200	8.7	5.9	69.1	34.9	60.0 (75%以下)
Vanisperse CB	52.1	47.9	3,200	4,200	2.0	1.4	24.4	16.4	16.6 (30%以下)

五、發明說明()

即使去除了低分子量部份後仍剩下 38.4%至 52.1%衍生自亞磺酸木材製漿之磺酸化木質素，但在相同劑量下仍可改善染料組成分之熱安定性。

驚訝的是，即使將劑量降低至低於木質素前驅物標準劑量之 25%至 70%，仍可改善染料組成分之熱安定性。

雖然有人質疑無機酸及木質素染料分散劑中非常低分子量的木質素部份，對欲求之染料分散劑特性並沒有實際參與或貢獻，但意想不到的的是，舉例來說，僅去除 20%這樣少量的木質素分散劑(該 20%基本上代表低分子量部份，亦即<3K 部分，較好是<10K 部分)即可改良產物，並因大幅降低染料塊劑量而能改良染料之熱安定性(優於未經分餾之木質素分散劑)。這些發現也使下列情況變為可能：

1. 劑量愈低愈有利於環境，因僅有少量分散劑會進入廢水處理過程中，因而使木質素更為環保；且
2. 使用較低的分散劑量即能產生現存標準所無法提供之高色彩強度的染料配方。這點對液態配方而言特別有利，因可用染料來取代低量的木質素，進而提高配方的色彩值。總效應為使包裝變得更有效率，因此對染料製造者及染房庫存管理而言，可改進產出率並節省運費。

本發明已描述並藉參考文獻舉例說明不同特定物質，步驟及實施例。已知本發明並不限於特定目的之特定

五、發明說明()

物質、物質組合及步驟。許多細節變化可能被採用且為熟習該項技術之人士所分辨。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

製備高活性磺酸化木質素染料分散劑之方法，

所製得之高活性磺酸化木質素染料分散劑

及含彼等之染料組成分

所揭示的為一種改良之染料組成分，其至少包括染料塊及染料分散劑，其中之染料分散劑包含具增高活性及較佳熱安定性之磺酸化或甲磺酸化木質素，且該揭示之分散劑係藉由完全去除磺酸化或甲磺酸化木質素中的低分子量部分來製備。移除分散劑中低分子量部分，係藉由將磺酸化或甲磺酸化木質素分餾，以除去分子量低於 3,000 之部分。或者，若是使用由磺酸或蘇打木材製漿過程中回收之木質素，則在磺酸化或甲磺酸化之前，藉分餾來去除分子量低於 3,000 之部份。

英文發明摘要(發明之名稱)

METHOD OF PREPARING HIGH ACTIVITY SULFONATED LIGNIN
DYE DISPERSANTS, HIGH ACTIVITY SULFONATED LIGNIN
DYE DISPERSANTS PRODUCED THEREBY AND DYESTUFF
COMPOSITIONS CONTAINING THE SAME

Improved dyestuff compositions comprising a dye cake and a dye dispersant are disclosed wherein the dye dispersant comprises sulfonated or sulfomethylated lignin of increased activity and improved heat stability properties and which dispersants are disclosed to be prepared by substantial removal of the low molecular weight component of the sulfonated and sulfomethylated lignin. Exclusion of the low molecular weight portion of the dispersant may be accomplished by fractionation of the sulfonated or sulfomethylated lignin to remove a substantial portion of the molecules having a molecular weight below 3,000. Alternatively, in the case of lignin recovered from sulfate or soda wood pulping processes, the lignin may be fractionated to remove a substantial portion of the molecules having a molecular weight below 3,000 prior to sulfonation or sulfomethylation.

444050

六、申請專利範圍

公告本

1. 一種改良之染料組成分的製備方法，其係包含將選自分散染料及汎染料(vat dyes)之染料塊，與選自磺酸化木質素及甲磺酸化木質素之木質素分散劑結合在一起，其中之改良包含在染料分散劑與染料塊結合前，先將該染料分散劑加以分餾，以除去分子量小於 3000 之部份。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中之木質素係木質磺酸，其係回收自亞磺酸木材製漿過程之黑漿液中。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中之木質素係回收自鹼性木材製漿過程之黑漿液，接著並與亞磺酸鈉及甲醛反應。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中之鹼性木材製漿過程係選自牛皮紙(kraft)及蘇打(soda)木材製漿過程。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中之染料塊係由分散染料及汎染料(vat dyes)所組成的組群中選出，且其中木質素分散劑係由磺酸化木質素及甲磺酸化木質素所組成的組群中選出。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所述處理以除去木質素分散劑中分子量小於 3,000 之部份，係根據分子量

六、申請專利範圍

大小對木質素分散劑進行分餾，將分子量小於 3,000 之部份與分散劑之其餘部份分離。

- 7.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中之分餾係藉由將木質素分散劑進行薄膜超過濾，以除去分子量小於 3,000 之部份。
- 8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中之改良包括在與染料塊結合前，處理木質素分散劑以除去分子量小於 10,000 之部份。
- 9.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中之分餾係藉著將木質素分散劑進行薄膜超過濾，以除去分子量小於 10,000 之部份。
- 10.如申請專利範圍第 6 項之方法，其中之分餾係藉著將木質素分散劑進行逆滲透，以除去分子量小於 3,000 之部份。
- 11.如申請專利範圍第 1 項之方法，其係包含將染料塊及還自磺酸化木質素及甲磺酸化木質素之木質素分散劑結合在一起，其中之木質素分散劑係將回收自鹼性木材製漿過程之黑漿液中的木質素物質進行處理，以去除分子量小於 3,000 之部份，並將剩餘之木質素與亞磺酸鈉及

六、申請專利範圍

甲醛反應。

12.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中之鹼性木材製漿過程係選自蘇打(soda)及牛皮紙(kraft)木材製漿過程。

13.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中之染料塊係選自分散性染料及汎染料(vat dyes)中。

14.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中所述處理以除去木質素分散劑中分子量小於 3,000 之部份，係根據分子量大小對木質素分散劑進行分餾，將分子量小於 3,000 之部份與分散劑之其餘部份分離。

15.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中之分餾係藉著將木質素分散劑進行薄膜超過濾，以除去分子量小於 3,000 之部份。

16.如申請專利範圍第 11 項之方法，其中之改良包括在讓木質素分散劑與亞磺酸鈉及甲醛反應前，處理該回收的木質素以除去分子量小於 10,000 之部份。

17.如申請專利範圍第 14 項之方法，其中之分餾係藉著將木質素分散劑進行薄膜超過濾，以除去分子量小於 10,000 之部份。

六、申請專利範圍

18. 以申請專利範圍第 1 項之方法所製備而成之一種改良之木質素染料分散劑，其中該木質素染料分散劑係選自磺酸化木質素及甲磺酸化木質素，且其中之木質素分散劑幾乎不含分子量低於 3,000 以下之部分。
19. 以申請專利範圍第 1 項之方法所製備而成之一種包含了染料塊及木質素分散劑之染料組成分，其中之木質素分散劑係選自磺酸化木質素及甲磺酸化木質素，且幾乎不含分子量低於 3,000 以下之部分。
20. 如申請專利範圍第 19 項之染料組成分，其中之木質素係回收自亞磺酸及鹼性木材製漿過程。
21. 如申請專利範圍第 20 項之染料組成分，其中之木質素係回收自鹼性木材製漿過程，這類鹼性木材製漿過程係選自牛皮紙(kraft)木材製漿過程及蘇打(soda)木材製漿過程。
22. 如申請專利範圍第 21 項之染料組成分，其中之染料塊係選自分散染料及汎染料(vat dyes)。
23. 如申請專利範圍第 22 項之染料組成分，其中之染料塊為分散染料。

六、申請專利範圍

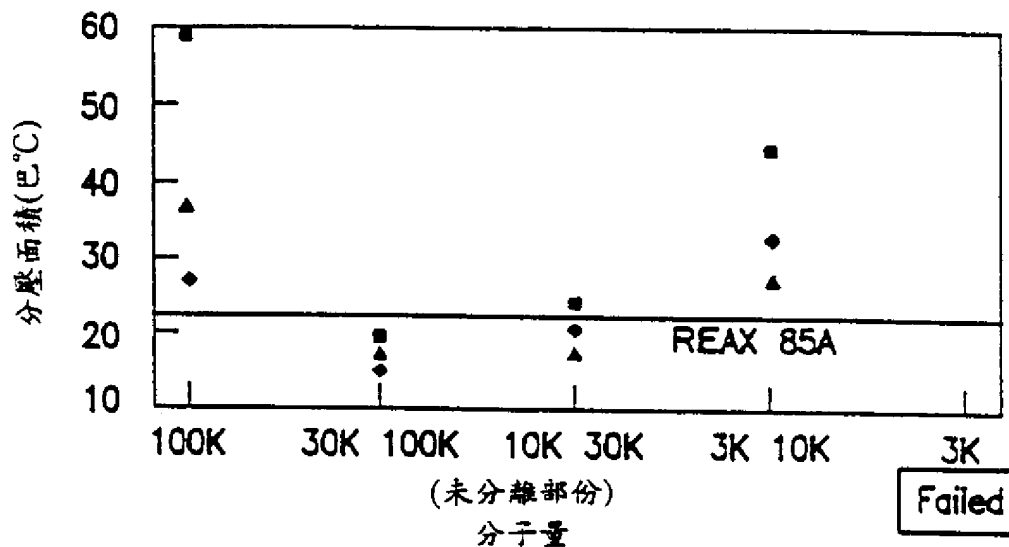
24.如申請專利範圍第21項之染料組成分，其中之木質素分散劑幾乎不含分子量低於3,000以下之部分。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂
線

修正
年 月 日
充

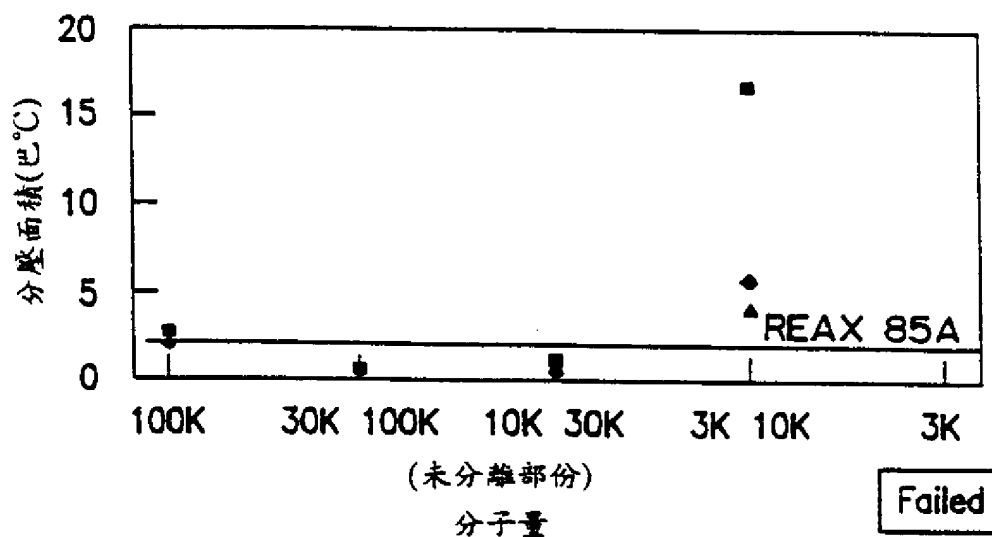
公 告 本



AP (Acid Point), 即酸化點。

第 1 圖

- AP=2.4
- ◆ AP=1.5
- ▲ AP=1.1

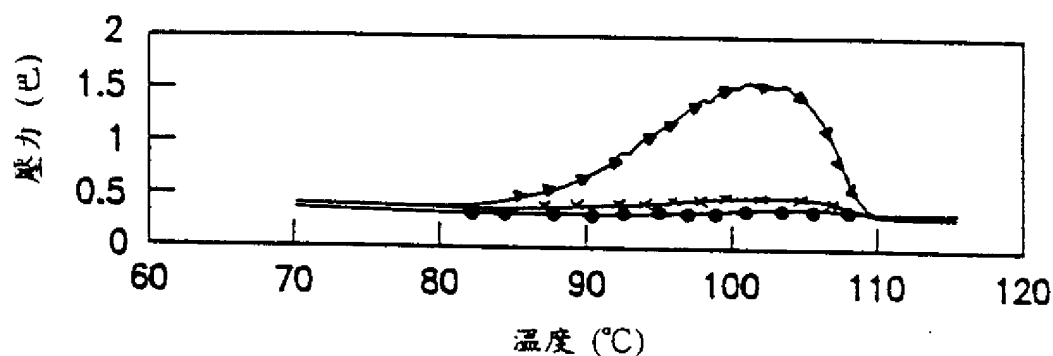


第 2 圖

- AP=2.4
- ◇ AP=1.5
- △ AP=1.1

AP (Acid Point), 即酸化點。

82 7 修正
年 月 日
充



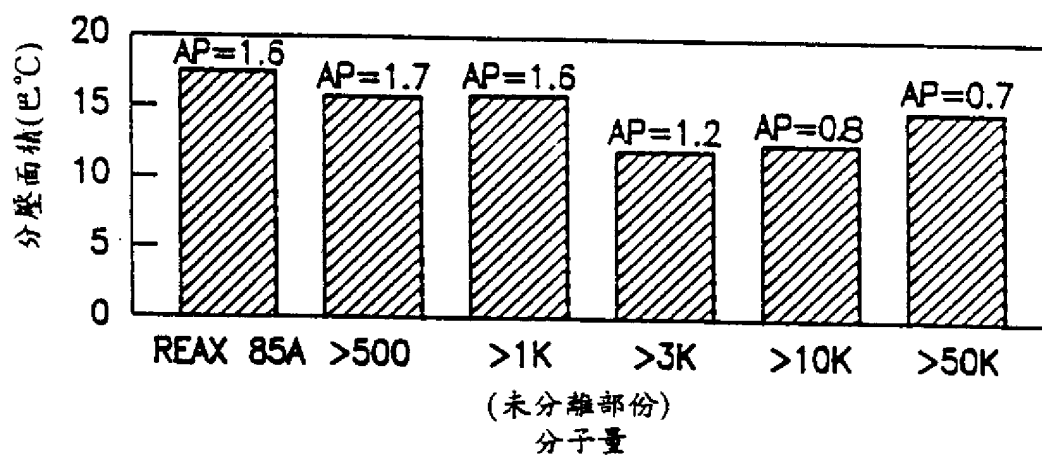
— $>3K<10K$ AP=2.5

— $>30K<100K$ AP=1.5

— $>3K<10K$ and $>30K<100K(50\backslash 50)$

AP (Acid Point), 即酸化點。

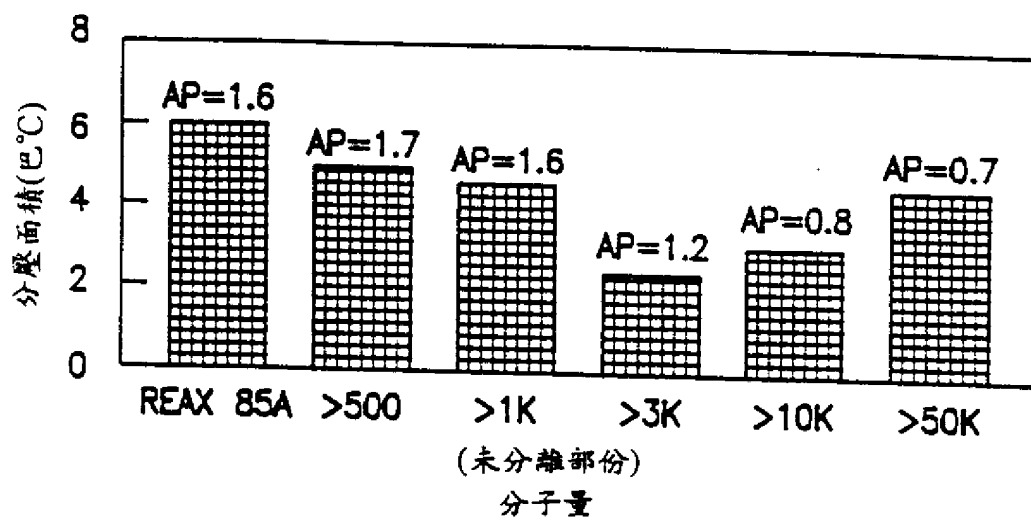
第 3 圖



AP (Acid Point), 即酸化點。

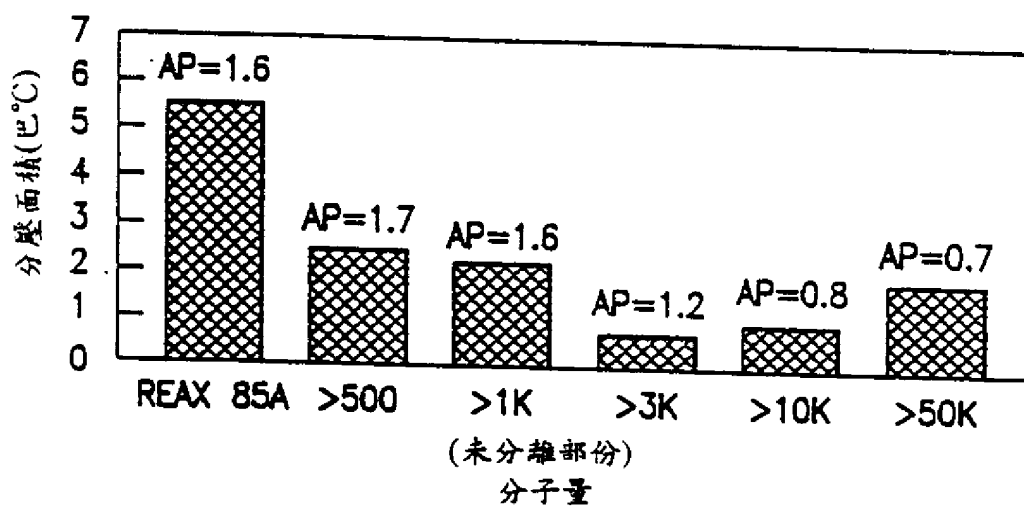
第 4 圖

80.8.16 修正
 十 月 日
 充



AP (Acid Point), 即酸化點。

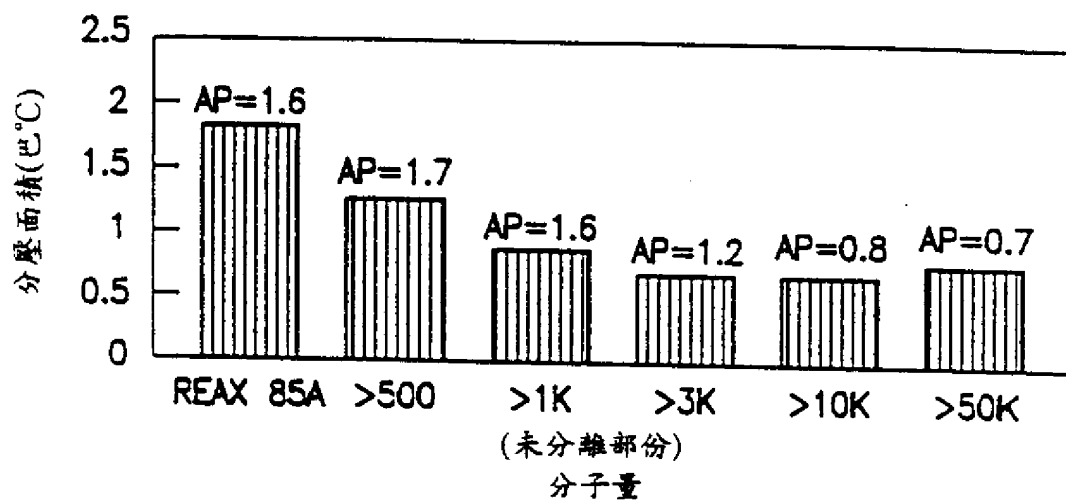
第 5 圖



AP (Acid Point), 即酸化點。

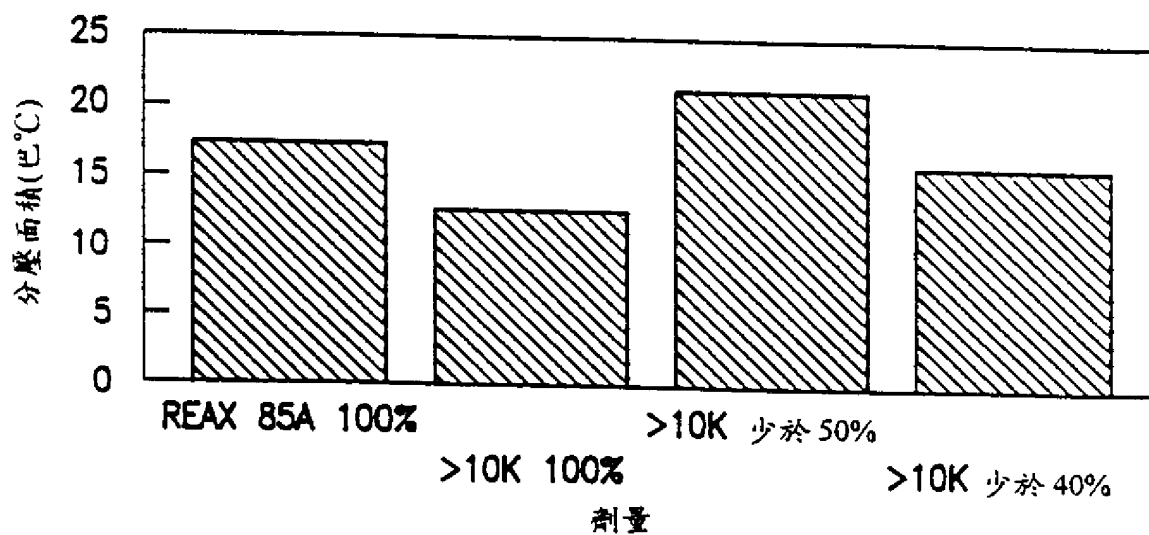
第 6 圖

89.6.30

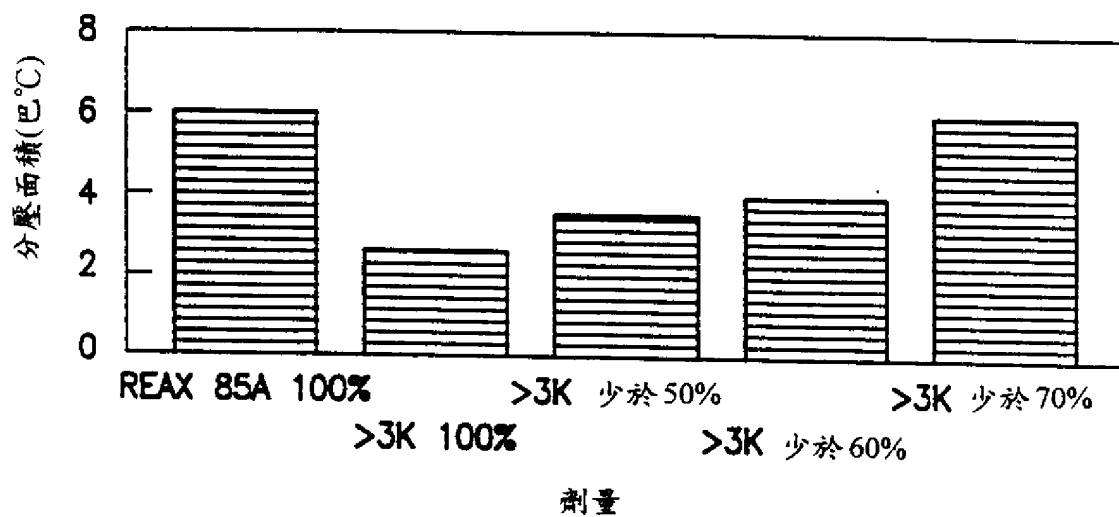


AP (Acid Point), 即酸化點。

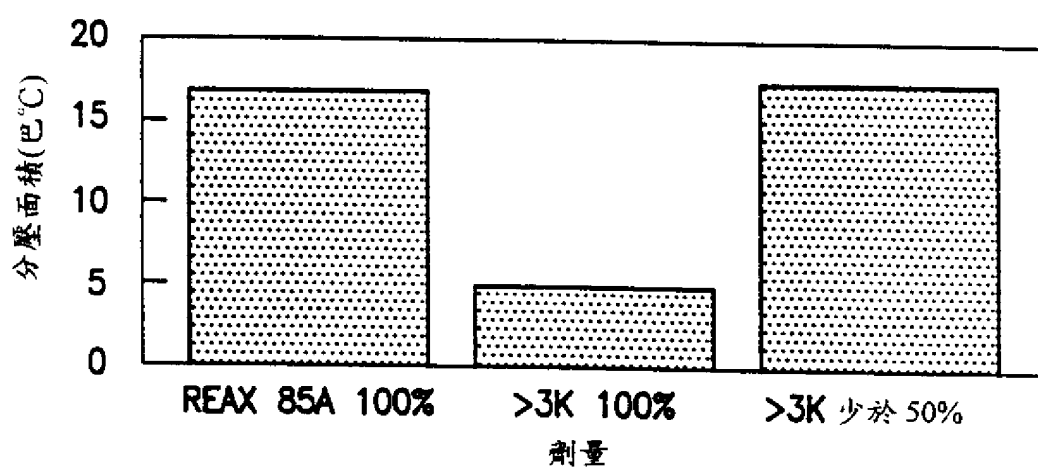
第 7 圖



第 8 圖



第 9 圖



第 10 圖

公告本

88.7.23

申請日期	86.9.10
案 號	86113145
類 別	C09B 67/46

(以上各欄由本局填註)

A4

C4

第86113145號專利申請案中文說明書修正本
88年7月修正

發明專利說明書 444050

一、發明 名稱	中 文	製備高活性磺酸化木質素染料分散劑之方法，所製得之高活性磺酸化木質素染料分散劑及含彼等之染料組成分
	英 文	METHOD OF PREPARING HIGH ACTIVITY SULFONATED LIGNIN DYE DISPERSANTS, HIGH ACTIVITY SULFONATED LIGNIN DYE DISPERSANTS PRODUCED THEREBY AND DYESTUFF COMPOSITIONS CONTAINING THE SAME
二、發明人 創作	姓 名	1. 比德第力 2. 沙力 B. 哈登恩
	國 籍	美國
三、申請人	住、居所	1. 美國南卡羅來納州喜樂山格瑞貝特利大道 1964 號 2. 美國南卡羅來納州富力海灘東阿克梯克大道 710 號
	姓 名 (名稱)	美商·西偉可公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國紐約州紐約市公園大道 299 號
	代 表 人 姓 名	約翰 A. 路克

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

五、發明說明()

木質素乃是結合在多數高等植物細胞壁之多醣化物上的一種無定形的苯基丙烷聚合物。因為所形成木質素本身多變的特性，因此迄今仍然不知其三度空間的絕對結構。透過許多植物木質素樣品的降解研究可知，木質素聚合物主要係由香草醇、香豆醇及芥子醇於自由基態下經植物過氧化酶聚合而成，正因這些自由基反應而使其結構呈現出不定的特性。

本發明製程可使用回收自任何已知木材製漿製程之木質素。但較好是來自牛皮紙木材製漿製程中以其鈉鹽形式存在之天然木質素。在牛皮紙木材製漿過程中，天然木質素經強鹼處理分解後可產生不同分子量範圍之可回收木質素(參見以下實施例1中之表I)。由此製程中回收之木質素形成可溶性鈉鹽而與纖維素分開並溶於漿液中。藉著將黑漿液pH降低至木質素鹽無法溶解之值($\sim$ pH9-10)，而由一般稱為黑漿液之廢漿液中回收此木質素。

藉由添加諸如二氧化碳之酸性物質可輕易的使內含木質素鹽之黑漿液pH下降。當酸被加入至黑漿液中，pH會即刻下降，如此可將木質素分子上已呈游離態的酚酯基團轉化成自由酚態或酸態。此種轉化將使木質素無法溶於黑漿液中而沉澱出來。

藉此沉澱步驟自黑漿液中所回收的鹼性木質素乃是不溶於水的產物。本發明中取自牛皮紙、蘇打或其他鹼性製程之木質素，並不以磺酸化產物回收，但可藉由與諸如雙亞磺酸或亞磺酸之物質反應而將其磺酸化。一種磺酸化

五、發明說明()

酸劑處理木質素之溫度範圍在 50°C 至 200°C 間，適當範圍在 80°C 至 170°C 間，較佳是界於 100°C 至 160°C 間。所用亞磺酸量，以無水亞磺酸鈉計算，可自無水木質素量之 10% 至 100% 間作變化，且所使用之醛量相等於亞磺酸用量或更低，至約 1% 左右，以無水木質素物質量來進行計算。較佳是在鹼性溶液中進行處理。

也可將鹼性木質素甲磺酸化，其中鹼性木質素係與水混合形成泥漿。在泥漿中加入諸如亞磺酸鈉及甲醛之甲磺酸化劑。亞磺酸鈉對甲醛之比範圍從約 1.1:0.1 至約 2.5:1.0，較佳之範圍約為 1.3:0.8。已知相較於甲醛，添加過量的亞磺酸鈉可生成較多低分子量的磺酸化木質素產物。

當甲醛與亞磺酸鈉以其化學計量比例結合時幾乎立即生成羥基甲烷磺酸酯，並進而與木質素反應形成磺酸化木質素衍生物。僅 90% 之羥基甲烷磺酸酯中間物係以欲求形式存在，另 10% 則一直以反應物形式存在。該 10% 反應物的難題在於甲醛會與欲進行磺酸化之木質素進行偶合反應。因此在反應溶液中未反應之甲醛量愈少應愈有利。其可藉改變亞磺酸鈉對甲醛之莫耳比率而達到。若增加亞磺酸鈉對甲醛之莫耳比率，則會以剩餘未反應之甲醛來生成較高量的羥基甲烷磺酸酯中間物。所增加的亞磺酸鈉量會導致聚合度變低且必然地產生較低分子量的磺酸化木質素。

在進一步的磺酸化方法中，將沉澱的木質素施以酸洗

五、發明說明()

步驟，較好是以硫酸，且乾燥後產生 pH 範圍界於 1.5 至約 5.0 間之木質素。當木質素與水結合形成約含 25% 固體之泥漿液時，在此 pH 下，該木質素係以沉澱態存在。若木質素漿液 pH 小於 5 時，以氫氧化鈉將 pH 提高至約 5。此時，加入亞磺酸鈉以提高反應混合物之起始 pH 範圍至約 7 至 7.5 間。

磺酸化係隨著加入甲醛將漿液 pH 提高至約 8.0-9.2 間而開始。之後將此漿液溫度提高至約 130°C 至約 175°C 間，較佳之溫度約為 140°C。維持此溫度一段時間，約 30 分鐘至 12 小時，最佳是約 12 小時。

用低 pH 及低溫有兩項優點。其一為比起正常反應條件，在此條件下木質素較不易分解。事實上磺酸化發生在低 pH 下，表示所得之磺酸化木質素產物之 pH 值，會較以其他方法所得之木質素產物的 pH 值來得更低。

當以磺酸化木質素作為染料分散劑時，該木質素 pH 範圍較佳是在約 4-8 間。若木質素磺酸化係發生在高 pH 值下，則所得磺酸化木質素會有高 pH。若壓塊調配者以該磺酸化木質素為分散劑時，染色者需要添加酸至該木質素中以降低 pH，此舉將造成額外的花費。藉由在低 pH 下將木質素磺酸化以獲得磺酸化木質素，其所須使用的酸較少甚或不需使用酸來使其適於染料分散劑。

所有以上磺酸化及甲磺酸化木質素及其他先前文獻之磺酸化木質素，亞磺酸或鹼性木材製漿製程都係本發明方法主旨所在。改良之磺酸化或甲磺酸化木質素染料分散

五、發明說明()

及 3K 之膜過濾。沖洗各部份，直到流出液是澄清。分餾液之分子量數據係以凝膠滲透色層分析(GPC)決定，如表 I 所示。

表 I

Indulin® 部分	Mn ¹	Mw ²	Mz ³	產率 %
>100K	600	25900	48000	18
>30K<100K	180	6300	13400	18
>10K<30K	130	4000	9000	33
>3K<10K	80	1900	4500	11
<3K	40	1200	3100	20

¹ 平均數量分子量² 平均分子量³ 最高分子量

表 I 分餾液之平均分子量係以濃度為 1 mg/ml 之木質素樣本所測定出來的，其係以重量百分率比上液態動相(乙晴與 0.1N 硝酸鈉之 20:80 混合物，pH 11.0)中之固體重所定出的(%wt/wt)。在分析前讓木質素樣本平衡至少 8 小時，並通過 0.45 微米膜。將 100 μ l 上清液注入四個 Waters® Ultrahydrogel 管柱(分別是 1000、500、250 及 120Å)並在 40°C 下平衡，用設定在 280 nm 之 486 紫外線偵測器(UV486)測定波峰。以範圍較狹窄之聚苯乙稀磺酸酯標準物來製出校準曲線。此曲線為通過原點之一次曲線。

不同分餾液依其不同之酸化點 1.1, 1.5 及 2.4 克進行三種不同程度的磺酸化。如稍早提及的，溶解度測定可有效地測量磺酸化程度。所以磺酸化程度可藉能促使溶液中

444050

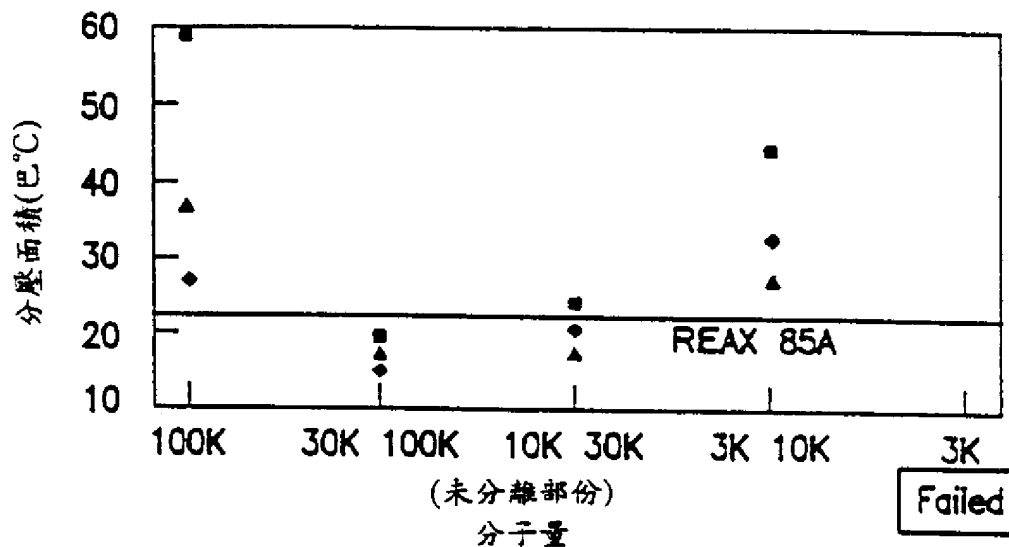
六、申請專利範圍

公告本

1. 一種改良之染料組成分的製備方法，其係包含將選自分散染料及汎染料(vat dyes)之染料塊，與選自磺酸化木質素及甲磺酸化木質素之木質素分散劑結合在一起，其中之改良包含在染料分散劑與染料塊結合前，先將該染料分散劑加以分餾，以除去分子量小於 3000 之部份。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中之木質素係木質磺酸，其係回收自亞磺酸木材製漿過程之黑漿液中。
3. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中之木質素係回收自鹼性木材製漿過程之黑漿液，接著並與亞磺酸鈉及甲醛反應。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之方法，其中之鹼性木材製漿過程係選自牛皮紙(kraft)及蘇打(soda)木材製漿過程。
5. 如申請專利範圍第 1 項所述之方法，其中之染料塊係由分散染料及汎染料(vat dyes)所組成的組群中選出，且其中木質素分散劑係由磺酸化木質素及甲磺酸化木質素所組成的組群中選出。
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中所述處理以除去木質素分散劑中分子量小於 3,000 之部份，係根據分子量

修正
年 月 日
充

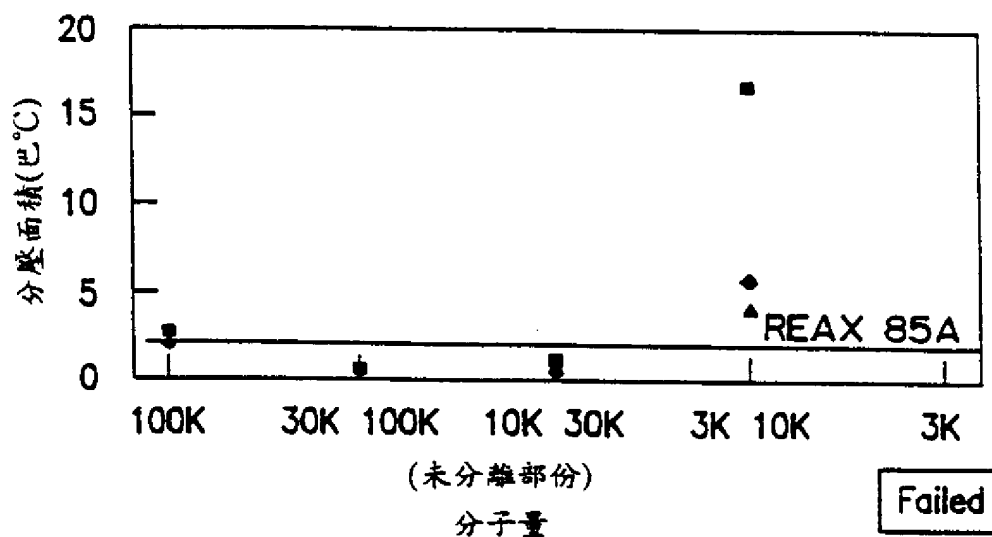
公 告 本



AP (Acid Point), 即酸化點。

第 1 圖

- AP=2.4
- ◆ AP=1.5
- ▲ AP=1.1

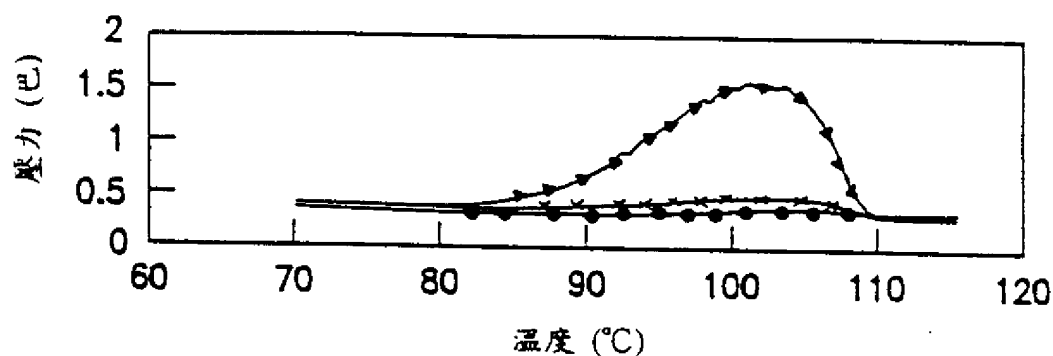


第 2 圖

- AP=2.4
- ◇ AP=1.5
- △ AP=1.1

AP (Acid Point), 即酸化點。

82 7 修正
年 月 日
充



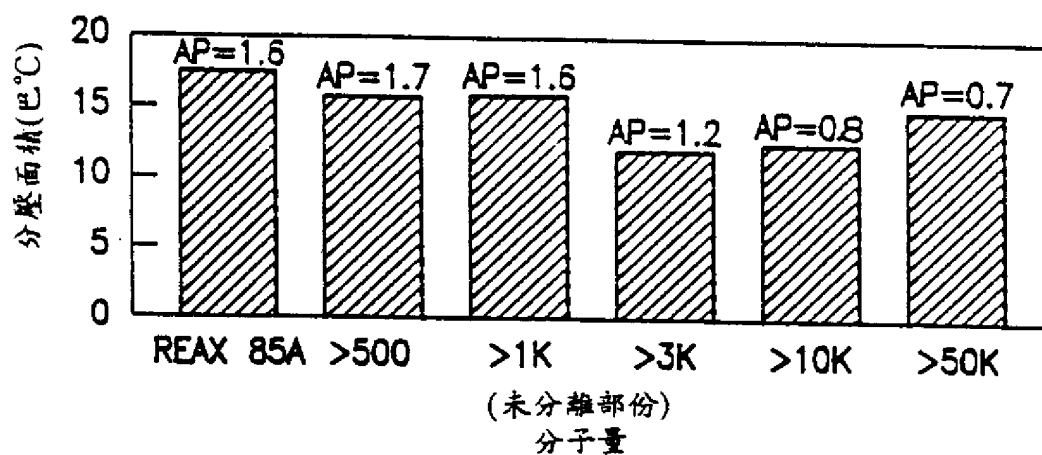
— >3K<10K AP=2.5

— >30K<100K AP=1.5

+ >3K<10K and >30K<100K(50\50)

AP (Acid Point), 即酸化點。

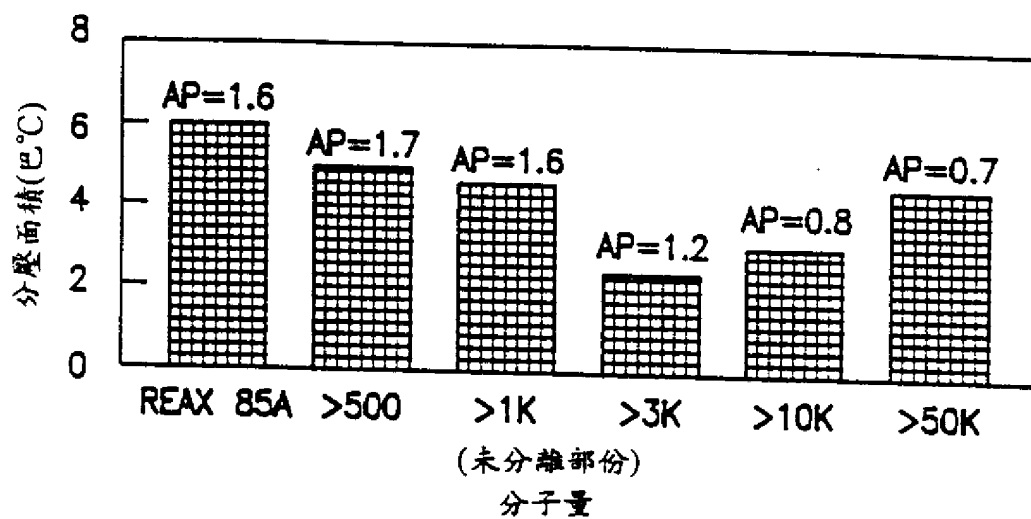
第 3 圖



AP (Acid Point), 即酸化點。

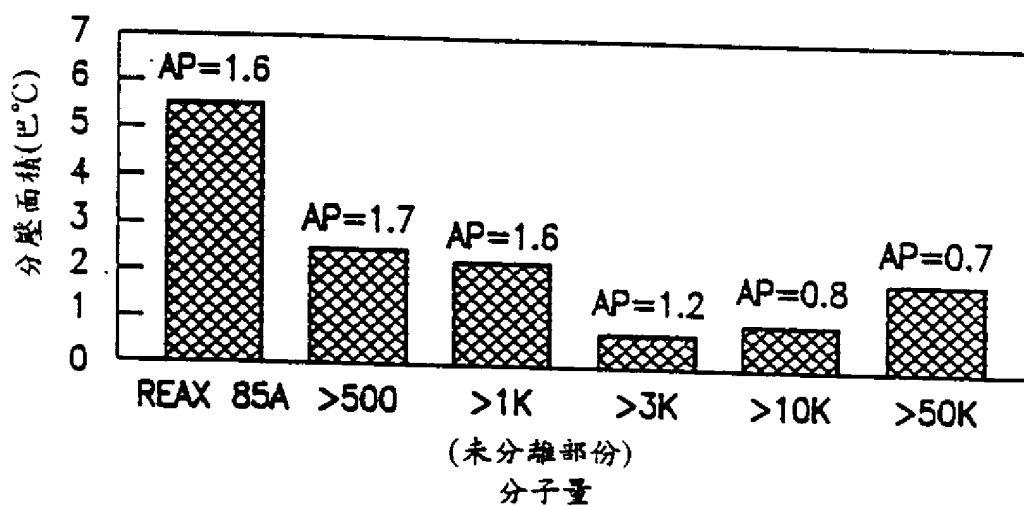
第 4 圖

80.8.16 修正
 十 月 日
 充



AP (Acid Point), 即酸化點。

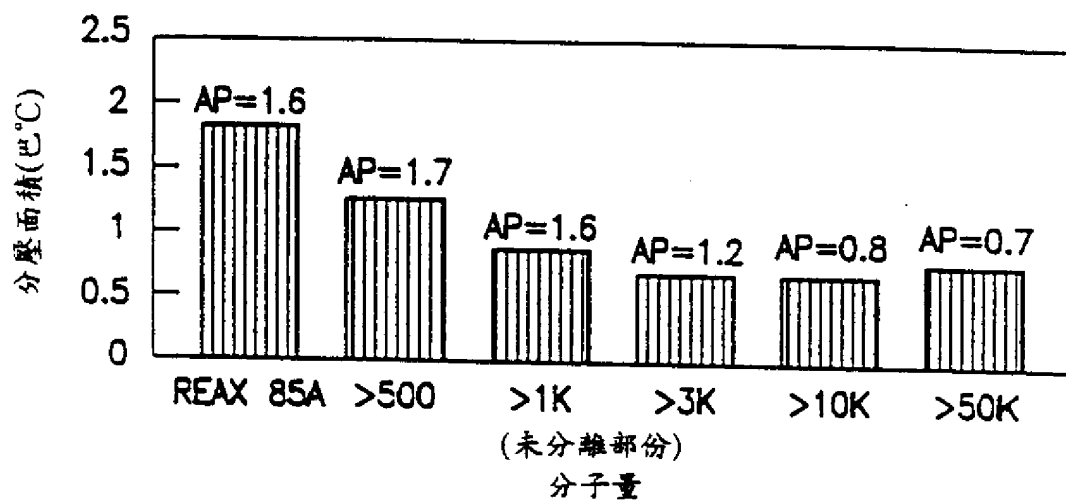
第 5 圖



AP (Acid Point), 即酸化點。

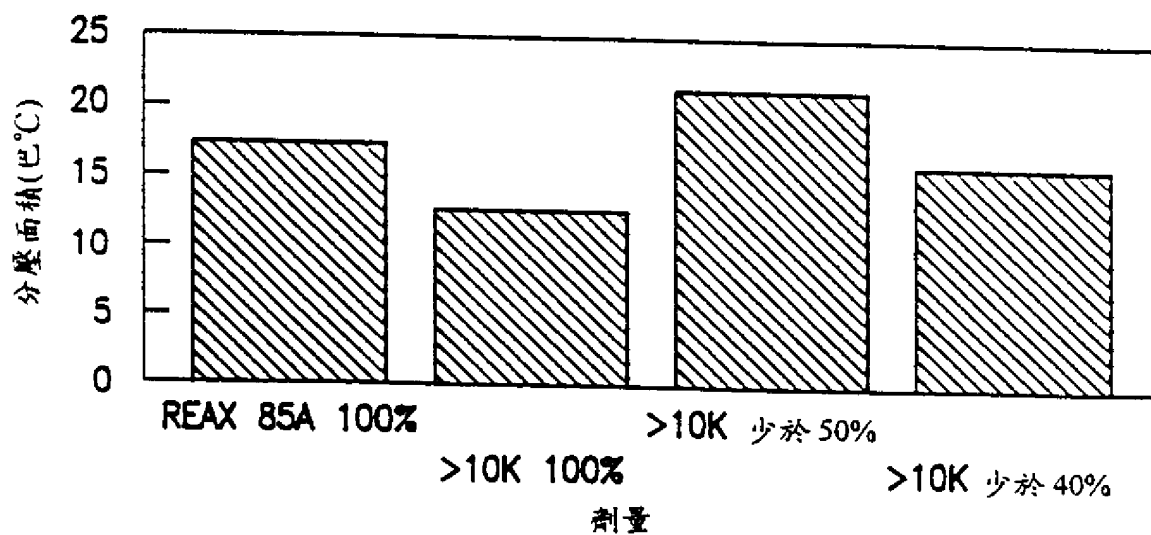
第 6 圖

89.6.30



AP (Acid Point), 即酸化點。

第 7 圖



第 8 圖