

322518

|            |                 |
|------------|-----------------|
| 申請日期       | 85.1.16         |
| 案 號        | 85/00452        |
| Int. C 類 別 | D21H 1/10, 1/02 |

A4  
C4

322518

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

|            |               |                                                 |
|------------|---------------|-------------------------------------------------|
| 一、發明<br>名稱 | 中 文           | 乙烯胺在移除木質素上之用途                                   |
|            | 英 文           | USE OF ETHYLENEAMINES IN THE REMOVAL OF LIGNIN  |
| 二、發明<br>人  | 姓 名           | (1) 艾倫 P. 克羅夫特<br>(2) 拜芙德 D. 雪非爾                |
|            | 國 籍           | 美 國                                             |
|            | 住、居所          | (1) 美國德州傑克森湖市矮牽牛325號<br>(2) 美國德州布拉若利亞市5路女王巷135號 |
| 三、申請人      | 姓 名<br>(名稱)   | 美商·陶氏化學國際有限公司                                   |
|            | 國 籍           | 美 國                                             |
|            | 住、居所<br>(事務所) | 美國密西根州密德蘭市·艾伯特路陶氏中心2030號                        |
|            | 代 表 人 姓 名     | 史蒂芬 S. 葛拉思                                      |

322518

(由本局填寫)

|           |
|-----------|
| 承辦人代碼：    |
| 大 類：      |
| I P C 分類： |

A6

B6

本案已向：

美 國 ( 地 區 ) 申請專利，申請日期： 1995, 1, 17 案號： 08/373,354 , ☐有 ☐無主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

## 五、發明說明 ( 1 )

本發明係關於本質素之去除，特別胺類用於此種去除作用。一個更特殊態樣中，本發明係關於粗漿洗滌。

去除木質素為常見問題，特別為處理木漿之常見問題。木漿包括紙漿如化學(例如硫酸鹽牛皮紙方法)，熱機械，機械，化學機械，化學熱機械或碎木漿紙漿。

需要方便木質素之去除於硫酸鹽牛皮紙製漿方法特別顯著。此等方法為業界眾所周知且包含使用鹼性介質，較佳包括無機氫氧化物蒸煮紙漿而由其它成份如木質素中釋離纖維素纖維。蒸煮後，纖維常於稱為放漿或噴漿過程中於加壓下釋放入槽內。然後紙漿經洗滌而去除用過的化學成份，木質素及其它有機化學品。由木漿移除的液體稱為黑液自含25%溶解的固體，其中50%為有機物，主要為呈酚酸鹽或羧酸鹽溶解的木質素，其它纖維素材料及鈉皂。洗滌階段(稱為粗漿洗滌)後，紙漿於造紙前選擇性經漂白。由洗滌階段所得之黑液稱為"稀黑液"，且常藉蒸發濃縮至所需濃度並燃燒而回收無機化學品做燃料用。有機材料較佳經焚化。粗漿洗滌之細節詳細說明如例如 Josephson et al., "Multi-component Control of Brownstock Washing, " Tappi Journal, V. 76, no. 9, pp. 197-204 (1993)。

由紙漿去除木質素重要，原因為木質素被攜帶入漂白步驟，會導致漂白用化學品包含添加劑及放流水處理的需求增高。洗滌不良的紙漿相信為漂白過程中某些戴奧辛及氯化呋喃類化合物之前驅物來源。也要緊地，必須減少用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 2 )

來去除木質素的洗滌水量，原因為黑液內任何過量水皆需耗能量來從黑液中去除例如蒸發去除，結果導致黑液再度使用時，蒸煮化學品補充需求加大。洗滌無效率，可能導致篩選及抄紙操作時起泡以及後期階段調節PH化學品的需求增高。如此增加環保之減少放流水壓力，且使製程中全部成份的循環包含水份的循環更完整；因此使用較少量水較合所須。

雖然去除最適量木質素，特別粗漿洗滌相當重要，但大部分抄紙添加劑可解決漂白及抄紙步驟的問題。參見 Thayer, Paper Chemicals, Chemical and Engineering News, November 1, 1993. pp. 28-42。然而Li等 Colloids and Surfaces, 64 (1992) pp. 223-234報告陽離子聚(氯化二烯丙基二甲銨)或聚(DADMAC)提高由(設計用來模擬紙漿纖維墊於牛皮紙粗漿洗滌機上之置換洗滌特性模式的)玻璃珠床上置換牛皮紙木質素水液效率試驗。也報告對非反應性水溶性聚合物的早期工作且顯示由Allied Colloids公司以商品名皮寇(Percol)1597出售之低分子量多胺的若干研究工作，此種多胺今日已知為聚合物 propenaminium, 二甲丙烯氫(CAS 26062-79-3)據稱表現略與poly(DADMAC)不同。此等第四胺聚合物用量為250至1500 mg/L相當於約250至1500 ppm(每百萬份份數)。觀察到低分子量poly(DADMAC)性能，比較其它聚合物以及於溶離劑中由膠體相所得陽離子聚合物性能更差。全部報告皆與凝塊機轉一致。處理黑液之膠體懸浮液需要額外處理及額外設備。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 3 )

希望有一種添加劑可改善木質素之去除，避免洗滌水生成膠體。

本發明之實務中，仲乙基胺類用於洗滌木漿，特別牛皮紙漿方法中粗漿之洗滌俾改良木質素之去除。

本發明包含一種洗滌含木質素之纖維素紙漿混合物而由其中去除至少部分木質素之方法，包括使用含至少 100 ppm 仲乙基胺之洗滌組合物。

此外，本發明包含一種洗滌含木質素之纖維素紙漿混合物之方法之改良，其中使用洗滌組合物來去除至少部分木質素，改良部分包括使用含至少 100 ppm 仲乙基胺之洗滌組合物。

另一態樣中本發明為一種使用洗滌組合物洗滌含木質素之纖維素紙漿之粗漿洗滌之改良，改良部分包括使用基於洗滌組合物含至少 100 ppm 當量之仲乙基胺之洗滌組合物。

又另一態樣中，本發明包括一種包括水及至少 100 ppm 仲乙基胺之洗滌牛皮紙漿用之洗滌組合物。

第 1 圖為比較單獨使用水與實施本發明之溶離劑中去除木質素數量之代表圖。

去除木質素之洗滌方法係屬於業界技巧範圍內且包含粗漿洗滌方法及任何其它方法，其中木質素係使用洗滌組合物由含木質素較佳纖維素纖維之纖維素紙漿混合物中去除。粗漿洗滌方法於本發明實務為較佳，原因為粗漿是一種廣泛使用化學蒸煮方法生產的紙漿且需要洗滌來去除用

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 4 )

過的無機蒸煮化學品，脂肪酸類，木質素，木質素磷酸鹽類，及其它非所需有機化學品來生產期望紙張。粗漿洗滌廣泛實施且於環保壓力下希望達成效率改良。

“含木質素之纖維素紙漿混合物”一詞用來表示紙漿混合物，其中纖維素及木質素可充分分離，因此至少部分木質素可溶解或分散於水（後文稱為自由木質素），而非緊密黏著或以化學方式結合至纖維素而不可溶（後文稱為結合木質素）。由紙漿去除結合木質素並不必要。因此本發明係致力於去除自由木質素。任何含自由木質素之纖維素紙漿混合物皆適用於實施本發明。含木質素之纖維素紙漿混合物為業界眾所周知。纖維素常與木質素一起出現於用來將纖維素纖維黏合在一起的含樹脂黏著劑。較佳進行前處理處理紙張來充分分離纖維素及木質素時木質素至少部分自由。此種前處理屬於業界技巧範圍內，例如於已知抄紙方法，較牛皮紙方法中使用鹼性介質來蒸煮木料或其它纖維素來源。該等方法於業界常稱為脫木質素作用。

本發明適用於任一種纖維素紙漿。此等紙漿包含木漿例如化學（例如硫酸鹽牛皮紙方法），熱機械，機械，化學機械，化學熱機械或碎木漿紙漿及其中所含纖維。此等紙漿之製法屬於業界技巧範圍內例如討論於Casey, Pulp and Paper: Chemistry and Chemical Technology, 3rd ed., vol. 1, (1980)特別291-491頁及504-567頁。化學紙漿中，木料或其它纖維素來源較佳藉助硫酸鹽或亞硫酸鹽材料，較佳於本發明之實務使用硫酸鹽及氫氧化物分離

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

外

## 五、發明說明(5)

進入紙漿。於機械及熱機械方法中，紙漿藉研磨方式或以其它方式崩散纖維素來源分離。雖然木質素不常由機械紙漿去除，但存在有大量木質素可能導致光安定性，持久性及強度不良；因此需要去除木質素。闊葉木漿及針葉木漿及其混合物中適合實施本發明作為紙漿者係得自棉、蔗渣、西班牙草、麻、紅麻。以木漿為較佳，原因為其木質素含量高。藉鹼方法所得紙漿為較佳。原因為該方法會產生大量的不期望的副產物，而於紙漿進一步加工成紙前必須由紙漿中去除。

由纖維素紙漿混合物去除木質素之方法中（使用洗滌組合物屬於業界技巧範圍內，詳細討論於Casey, Pulp and Paper; Chemistry and Chemical Technology, 3rd ed., vol. 1, (1980)特別442-452頁。通常含木質素紙漿混合物經過濾例如藉傾倒或吹送混合物至篩或其它多孔面上。液體分離且較佳收集；然後殘留於過濾器上之材料例如藉傾倒、拉扯或噴灑洗滌組合物通過過濾器上材料或以其它方式接觸而洗滌。業界人士將了解洗滌方法有多種變化。例如偶爾使用逆流洗滌。常用洗滌方法包含稀釋，萃取及／或置換。業界最常用的洗滌方法係使用水性組合物經常為水，而以某種接觸形式（例如混合、噴灑、傾倒）與含木質素之紙漿混合物接觸。洗滌組合物及溶解或懸浮於其中之材料較佳藉業界之已知方法去除，較佳利用流動加壓或抽吸通過紙漿混合物，選擇性可藉其它手段例如離心而由固體中分離液體。旋轉真空過濾器常用，常用轉鼓部

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

## 五、發明說明( 6 )

分浸泡於盆內，盆內注入有待洗滌漿液；紙漿席於轉鼓外表面上形成，於此處噴灑洗滌組合物較佳水。重新製漿可在一系列轉鼓選擇性進行。另外洗滌可於分批蒸煮器內部至少部分進行。其它洗滌方法包含使用分批滲透器。

洗滌方法例如粗漿洗滌，已知可去除無機化合物及木質素。無機化合物包含例如於化學蒸煮法引進者。本發明之實務中，亦較佳去除無機材料。無機材料相信於大多數情況下，特別粗漿洗滌中，可與木質素結合或相關。

洗滌組合物之組成依所用洗滌方法而定。此等組合物屬於業界技巧範圍內。例如粗漿洗滌中，常用水作為洗滌組合物，但可選擇性存在有業界技巧範圍內之添加劑，較佳不會非期望地干擾伸乙基胺作用的添加劑。此等洗滌組合物包含於業界技巧範圍內之消泡添加劑(消泡劑)包含例如烴類、油類、脂肪醇類、脂肪酯類、脂肪酸類、聚(伸烷基氧化物)特別聚(伸乙基氧化物)或聚(伸丙基氧化學)衍生物及共聚物，有機磷酸鹽，疏水氧化矽特別烴油，特別聚矽氧化合物。雖然水性洗滌組合物於本發明為較佳，但洗滌組合物可另外包括其它溶劑適合可去除木質素及／或其它黑液成份之溶劑，較佳為木質素且較佳任何相關無機材料可至少部分溶解或分散的溶劑。此等溶劑包含醇類，酮類，雜環系化合物，聚醚類及其混合物。添加劑也可選擇性存在於溶劑洗滌組合物。水及其它溶劑可選擇性合併用於洗滌組合物。

“伸乙基胺”一詞用來表示具有至少一個伸乙基胺單

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

封

## 五、發明說明 ( 7 )

位或重覆伸乙基胺單位之胺。一個伸乙基胺單位為  $-(CR_2-CH_2-NH-)_n$  -此處 R 為 H 或烷基 (直鏈, 分支或環系), 較佳 H; 但若為烷基則含 1 至 10 個碳原子。伸乙基胺類含至少 2 個胺基, 屬於第 1 胺基或第 2 胺基; 選擇性也可存在有第 3 胺基。如此伸乙基胺類包含伸乙基二胺, 二伸乙基三胺, 三伸乙基四胺, 四伸乙基五胺, 六氫吡啶, 胺基乙基六氫吡啶, 伸乙基胺混合物例如平均分子量 250-300 之伸乙基胺寡聚物混合物, 市面上可以商品名伸乙基胺 E-100 得自陶氏化學公司及其它混合物。以具有異構物之伸乙基胺類為例, 一種異構物或異構物混合物較佳用於實施本發明。鹽類或第四化合物以外之胺類用來與木質素交互作用。較佳伸乙基胺可溶於洗滌組合物; 因此於伸乙基胺類之混合物中, 分子量或平均分子量較佳夠低而可於洗滌組合物, 較佳於水保持溶解。更佳分子量或平均分子量小於 500, 更佳小於 450, 最佳小於 400。發現 (平均) 分子量小於 500 之伸乙基胺類中較重的胺類更有效。因此以分子量至少 150 之胺類為佳, 至少 170 為更佳, 至少 200 為最佳。伸乙基胺類中, 以三伸乙基四胺, 四伸乙基五胺, 六氫吡啶, 胺基乙基六氫吡啶及平均分子量 200-500 之伸乙基胺寡聚物混合物為較佳; 以四伸乙基五胺, 六氫吡啶, 胺基乙基六氫吡啶及平均分子量 250-500 之伸乙基胺寡聚物混合物為更佳; 而以六氫吡啶, 胺基六基六氫吡啶及平均分子量 250-450 之伸乙基胺寡聚物混合物為最佳。

使用條件對本發明並無特殊限制。但預期於升溫洗滌

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

外

## 五、發明說明 ( 8 )

比較於室溫或低於室溫洗滌有效。然而較洗滌組合物內之溶劑不會於洗滌步驟沸騰去除。如此，由室溫 25℃ 至溶劑沸點（以水為例 100℃）之溫度為較佳，以 40 至 85℃ 為更佳而以 60 至 80℃ 為最佳。170°F (77℃) 溫度可方便用於粗漿洗滌，原因為此乃自蒸發器之水之常見溫度。

伸乙基胺類用於洗滌組合物可以比較以相同方式使用但未含胺之相同組合物更有效地去除木質素之任一種數量使用；然而，發現基於洗滌組合物，伸乙基胺數量相當於至少 100 或 200 ppm 重量比通常為最佳，可見比較未含伸乙基胺之洗滌組合物改良。於室溫時以至少 500 ppm 為較佳。更佳於室溫時使用至少 1000 ppm，最佳至少 1500 ppm，但於較高溫時以較少為佳，較佳至少 500 ppm，更佳至少 1000 ppm。欲避免浪費胺及避免過量胺之拋棄問題，較佳伸乙基胺之用量不會降低效果，更佳不大於下述數量，高於該數量時對於木質素或其它成份特別黑液成份之去除未見顯著改良的數量。粗漿洗滌過程中，發現於室溫高於 2000 ppm 時效果下降而高於 1500 ppm 時極少見顯著改良；因此數量較佳不大於 2000 ppm，更佳於室溫使用 2000 ppm。較高溫時胺之需要量更少，因此較佳使用至 1500 ppm，較佳低於 1200 ppm，更佳低於 1000 ppm 伸乙基胺。

伸乙基胺用於洗滌組合物。較佳伸乙基胺用於洗滌組合物（作為一種成份），更佳以前述濃度用於洗滌組合物。另外，伸乙基胺與紙漿接觸因此可提高洗滌組合物效果。例如伸乙基胺較佳於洗滌組合物與紙漿接觸之前藉噴灑或

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

錄

## 五、發明說明 ( 9 )

傾倒於篩或過濾器上與紙漿接觸。預期用於洗滌組合物最有效，其它方法使用更多量胺。如此接觸（而非作為洗滌組合物之一部分）之胺之較佳量略大於前述較佳量。業界人士可使用本文列舉之資料決定其它方法中胺之最佳用量。

木質素去除之改良可見於兩種方式。首先於恆定量溶離劑（水或其它用來洗滌含木質素之纖維素紙漿混合物之組合物）發現木質素之去除增加。其次且另外，達到特定去除木質素百分率需要的溶離劑減少。兩種方法之相對重要性依據特殊洗滌條件決定。設計使用特定量洗滌組合物之方法中，例如使用特定量溶離劑之蒸餾或蒸發裝置，重要地係對該方法設計使用之洗滌組合物數量，儘可能去除最大量木質素，原因為如此，進入次一階段（通常為漂白階段）的木質素減少，於該階段木質素會干擾製程，導致廢棄問題，如前述。另外，當需要去除預定量或預定百分率之木質素時，可使用最小量洗滌組合物來避免過度蒸發能源及蒸發設備，蒸餾或其它過量水及其它洗滌組合物成份之處理需求。

此二型木質素去除之改良舉例說明於第 1 圖，此處陰影方塊標記線表示單以水洗滌，而空間方塊標記線表示以含伸乙基胺之水洗滌，於此例中根據本發明之實務使用四伸乙基五胺。垂直虛線對各體積添加黑液始於 5 倍體積溶離劑，其與陰影方塊線交叉點表示 50% 重量比木質素以水洗滌去除，而與空間方塊線之交叉點顯示 65% 重量比木質

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

紙

## 五、發明說明 ( 10 )

素根據本發明實務使用含四伸乙基五胺水洗滌去除。同理，70%重量比木質素去除之水平虛線顯示根據本發明實務相對於每一體積黑液需要使用6倍體積含伸乙基五胺水洗滌；而與陰影方塊交叉，顯示相對於每一體積黑液單獨使用水則需10倍體積。溶離劑相對於木質素去除比作圖，例如第1圖發現有個平台。平台表示總木質素去除量，原因為使用更多量洗滌組合物不一定導致去除顯然更多木質素（至多額外洗滌亦僅去除微量，因此觀察到平台）。較佳於本發明之實務中發現比較使用純水或使用對應於本發明之洗滌組合物但不含伸乙基胺觀察到總木質素去除量增高。

根據本發明於洗滌含木質素之纖維素紙漿之改良也可以參數DF(稀釋因數)特別DR(置換比)表示，DF及DR如業界已知見詳細解說於Josephson et al., "Multi-component Control of Brownstock Washing," Tappi Journal, v. 76, no. 9, pp. 197-204 (1993) at page 198。

提供下列實例供舉例說明但絕非圍限本發明。除非另行指示否則比例，百分率及份數係以重量計。本發明之實例(Ex.)以數字表示，而比較例(C.S.)非本發明之實例以字母表示。

實例1-20及比較例A：各種乙基胺類與水之效果之比較

對各實例及比較例，使用含牛皮紙漿壓縮簾之直徑50 mm筒形玻璃漏斗建立洗滌床模式。一份經測量的黑液置於紙漿簾上，然後水或其它試驗添加劑溶液用來洗滌試驗床。洗液以小型唧筒加至床頂。使用分選收集器由試驗床出

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 11 )

口收集多份溶離劑。溶離劑經秤重然後使用紫外光光譜術分析木質素濃度。對各收集之溶離劑測量溶離劑體積及木質素濃度。含試驗添加劑溶液之洗滌效果與蒸餾水洗滌效果於洗滌實驗中比較。

各添加劑溶液(濃度如表 1 所示)經試驗且與對照組(C.S.A)比較,此處使用蒸餾水取代試驗溶液:伸乙基二胺(EDA),二伸乙基三胺(DETA),三伸乙基四胺(TETA)(異構物混合物),二伸乙基五胺(TEPA)(異構物混合物),伸乙基胺E-100(E-100),六氫吡啶(PIP),主要含六氫吡啶,小量DETA及水(約30%重量比)之六氫吡啶胺混合物(PIP胺),胺基乙基六氫吡啶(AEP),及胺基乙基乙醇胺(AEEA)。

對兩種不同木質素回收濃度(70%及80%)計算洗滌效率。

溶離劑比,於70%及80%木質素回收之洗滌效率改良及對一系列試驗添加劑之總木質素回收率列表於表 1。

洗滌裝置係由下列主要設備組成:玻璃漏斗分成兩個部件,上筒形部件及下錐形部件連接於凸緣關節及O形封,夾住一片70微米( $70 \times 10^{-6} \text{ m}$ )篩目氟化碳過濾篩及多孔氟化碳聚合物支撐板(玻璃漏斗上部嵌合側壁伸控制試驗床內洗滌溶液高度;床含製妥的牛皮紙粗紙漿簾);蠕動唧筒供使用管路輸送洗滌溶液進入試驗床;控制器必維持洗滌床之恆定高度;及溶離份收集器載有 $13 \times 100 \text{ mm}$ 試驗管來收集洗滌溶離份。

洗滌溶離份之紫外光吸生分析後使用光徑長度 $1.0 \text{ cm}$ 之石英管分光光度計進行。經由混合 $12.5 \text{ g}$ 的Indulin C

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 12 )

(木質素，鈉鹽，市面得自WESTVACO化學公司)，100.0 g 蒸糖，2.0 g 氫氧化鈉丸粒及500 g 蒸餾水於燒瓶製妥合成木質素溶液(614.5 g)。將5個容積100 ml 燒瓶內以pH10.0 緩衝液注至100 ml 記號，然後分別加入25，50，75，100 及125微升合成木質素溶液之5個容量瓶而製備分析標準品。溶液藉振搖完全混合。紫外光光譜儀使用280 nm 分析波長之5個標準品校準。黑液中之木質素濃度利用紫外光光譜術測定。

經由秤重需要量(實例2，6，10，14及18為1克，此處使用1000 ppm 濃度)添加劑並將蒸餾水加至1000 ml 容積瓶內之記號製妥洗滌溶液。溶液內之活性伸乙基胺添加劑濃度示於表1。

洗滌床模式係將支持板(底部)及70微米( $70 \times 10^{-6} \text{ m}$ ) 網板(頂部)使用凸緣夾鎖定於玻璃漏斗兩個部件(筒形頂部及錐形底部)之凸緣面間而組裝。組裝妥的漏斗使用環形架及夾子懸吊於真空燒瓶上方。真空管路搭接至洗滌床出口。

將19.06 g 23.90% 稠度紙漿(相當於4.40 g 烘箱乾燥紙漿)置於600 ml 燒杯內製備牛皮紙粗漿。燒杯內加入200.0 g 蒸餾水及磁攪棒。燒杯放置於磁攪拌器上，漿液以高速攪拌5分鐘。由攪拌器取下燒杯並移開攪棒。由燒杯移出紙漿至洗滌床。轉移後對床出口施加真空2分鐘來去除水並形成紙漿。然後移走真空管路並將內含製妥的紙漿之洗滌裝置模式使用環形架及夾子懸吊於溶離分收集

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(13)

器上方。高度控制器感知器搭接於側壁來維持床之液面高度。

八條洗滌溶液輸送管路使用塑膠管子通過洗滌溶液貯器(燒瓶)，蠕動唧筒及試驗床間。洗滌溶液輸送管入口端插入含胺洗滌溶液燒瓶內且以蠕動唧筒啟動。一份5.0 ml黑液溶液(密度1.0147 g/ml)使用滴量管加至牛皮紙漿床。小心確保均勻添加。然後添加妥之床遮蓋一片濾紙(瓦特曼(Whatman)1號)以為床受添加洗滌液干擾。唧筒輸送管路出口端插至玻璃漏斗頂上高於紙漿床，管子末端高於洗滌溶液維持高度上方2.0 cm。樣品收集器內裝載有乾淨管。液面控制器、唧筒及樣品收集器打開，收集的液面高度維持高於床。然後保持正常操作直到洗滌周期結束為止。由操作員人工控制採樣間隔。收集樣品直到所有可見色彩皆由溶離分中遺褪為止，然後關閉樣品收集器、液面控制器及唧筒。

然後，將內含來自收集器的溶離分樣品的試管秤重。100 ml容積瓶數目與收集樣品般多，且以pH10.0之緩衝液添加至100 ml記號。將樣品以對應於溶離分收集器托盤內之試管編號編號。內含緩衝液之編號妥的容積瓶之第1瓶添加100微升來自第一試管之溶離分。然後振搖燒瓶輔助混合。其餘各樣品重覆此過程。然後利用紫外光譜術分析全部樣品並測定木質素濃度。於70及80重量%去除率之溶離分比及總木質素回收率記錄於表1。當70及80%去除點未以實施資料點確切表示時可藉電腦由木質素去除濃度紀錄

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

紅

## 五、發明說明 ( 14 )

點前方及後方的資料點外推。相信電腦結果比由類似第 1  
圖之各洗滌組合物之相同點讀值更精確。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明 ( 15 )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

表 1 於70及80%木質素回收率各種待選洗滌添加劑之溶離分比及洗滌效率

| 實例或比較例 | 添 加 劑       | 添加劑濃度 (ppm) | 溶離分比 <sup>①</sup><br>70%木質素回收率 | 溶離分比 <sup>②</sup><br>80%木質素回收率 | 洗滌效率之改良 (%)<br>70%木質素回收率 | 洗滌效率之改良 (%)<br>80%木質素回收率 | 總木質素回收率 (%) |
|--------|-------------|-------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|--------------------------|-------------|
| C.S.A* | 無           | 0           | 9.37                           | 13.78                          | 0.0                      | 0.0                      | 85.7        |
| Ex. 1  | 伸乙基二胺       | 500         | 9.11                           |                                | 2.8                      |                          | 76.1        |
| Ex. 2  | 伸乙基二胺       | 1000        | 8.82                           | 12.35                          | 5.9                      | 10.4                     | 87.7        |
| Ex. 3  | 伸乙基二胺       | 1500        | 8.21                           | 12.52                          | 12.4                     | 9.1                      | 84.2        |
| Ex. 4  | 伸乙基二胺       | 2000        | 9.66                           |                                | -3.1                     |                          | 80.8        |
| Ex. 5  | 二伸乙基三胺      | 500         | 8.66                           |                                | 7.6                      |                          | 79.6        |
| Ex. 6  | 二伸乙基三胺      | 1000        | 8.70                           | 14.11                          | 7.2                      | -2.4                     | 85.4        |
| Ex. 7  | 二伸乙基三胺      | 1500        | 7.40                           | 10.80                          | 21.0                     | 21.6                     | 87.1        |
| Ex. 8  | 二伸乙基三胺      | 2000        | 8.32                           | 12.01                          | 11.2                     | 12.9                     | 84.9        |
| Ex. 9  | 三伸乙基四胺      | 500         | 7.77                           | 13.1                           | 17.1                     | 4.9                      | 80.8        |
| Ex. 10 | 三伸乙基四胺      | 1000        | 8.18                           | 11.54                          | 12.7                     | 16.3                     | 88.0        |
| Ex. 11 | 三伸乙基四胺      | 1500        | 7.79                           | 12.17                          | 16.9                     | 11.7                     | 85.0        |
| Ex. 12 | 三伸乙基四胺      | 2000        | 7.42                           | 10.78                          | 20.8                     | 21.8                     | 86.3        |
| Ex. 13 | 四伸乙基五胺      | 500         | 8.08                           | 12.17                          | 13.8                     | 11.7                     | 83.7        |
| Ex. 14 | 四伸乙基五胺      | 1000        | 7.06                           | 10.04                          | 24.7                     | 27.1                     | 89.4        |
| Ex. 15 | 四伸乙基五胺      | 1500        | 5.55                           | 7.22                           | 40.8                     | 47.6                     | 98.6        |
| Ex. 16 | 四伸乙基五胺      | 2000        | 6.57                           | 9.05                           | 29.9                     | 34.3                     | 88.6        |
| Ex. 17 | 伸乙基胺E-100** | 500         | 7.50                           | 11.90                          | 20.0                     | 13.6                     | 86.4        |
| Ex. 18 | 伸乙基胺E-100** | 1000        | 6.96                           | 9.54                           | 28.6                     | 30.8                     | 88.7        |
| Ex. 19 | 伸乙基胺E-100** | 1500        | 6.96                           | 9.11                           | 25.7                     | 33.9                     | 95.6        |
| Ex. 20 | 伸乙基胺E-100** | 2000        | 9.31                           | 13.2                           | 0.6                      | 4.2                      | 88.0        |

## 五、發明說明 ( 16 )

% 為百分重量比

\* 為本發明之實例

\*\*得自陶氏化學公司平均分子量150-300之伸乙基胺類混合物

檢視表 1 顯示全部試驗材料皆驗證數量低於 2000 ppm 之伸乙基胺於 70 %木質素回收率之洗滌效率改良 (5.9-28.6 %)。於 80% 木質素回收率，除 DETA 之外全部添加劑於低於 2000 ppm 數量之伸乙基胺皆顯示洗滌效率改良 (1.2-30.8%)。DETA 於用量為 1500 及 2000 ppm 時顯示改良。試驗化合物中 TEPA 及 E-100 用於改良洗滌效率最有效。此等伸乙基胺類當用量大於 500 ppm 時總木質素回收率也顯示一致地改良。一般而言傾向朝向於伸乙基二胺系列同系物中隨著分子量之增高，性能提高。效果隨伸乙基二胺數量之變化指示伸乙基二胺之最佳數量可隨特定胺改變，但也可由此等程序決定。

溶離分中未見任何膠體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

## 四、中文發明摘要(發明之名稱： 乙烯胺在移除木質素上之用途 )

伸乙基胺類可用於洗滌紙漿去除木質素。一種洗滌含木質素之纖維素紙漿混合物而由其中至少去除部分木質素之方法，包括使用含至少 100 ppm 伸乙基胺之洗滌組合物。該方法包含洗滌含木質素之纖維素紙漿混合物之方法之改良，其中洗滌組合物用以去除至少部分木質素，改良部分包括使用含至少 100 ppm 之伸乙基胺之洗滌組合物及／或使用基於洗滌組合物至少相當於 100 ppm 數量之伸乙基胺之洗滌組合物。該種洗滌組合物亦屬新穎且包含包括水及至少 100 ppm 伸乙基胺之洗滌牛皮紙漿用洗滌組合物。

## 英文發明摘要(發明之名稱： USE OF ETHYLENEAMINES IN THE REMOVAL OF LIGNIN )

Ethyleneamines are used in washing pulp to remove lignin. A process for washing a cellulose pulp mixture containing lignin to remove at least a portion of the lignin therefrom comprises use of a washing composition with at least 100 ppm of an ethyleneamine. The process includes an improvement in a washing process a cellulose pulp mixture containing lignin wherein a washing composition is used to remove at least a portion of the lignin, the improvement comprising use of at least 100 ppm of an ethyleneamine with the washing composition and/or using an amount of ethyleneamine at least equivalent to 100 ppm based on the washing composition with the washing composition. The washing composition is also novel and includes a washing composition for washing kraft pulp comprising water and at least 100 ppm of an ethyleneamine.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

第85100452號專利申請案申請專利範圍修正本

修正日期：86年8月

1. 一種洗滌含木質素之纖維素紙漿混合物俾由其中去除至少部分木質素之方法，其包含使用含至少100 ppm 伸乙基胺之洗滌組合物，該伸乙基胺含有至少一個具有  $-(CR_2-CR_2-NH-)$  單位的伸乙基胺單位，其中R係為H或1至10個碳原子之直鏈、分支或者環烷基。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該纖維素紙漿為牛皮紙漿。
3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該伸乙基胺之分子量小於500。
4. 如申請專利範圍第1、2或3項之方法，其中該伸乙基胺係選自伸乙基二胺、二伸乙基三胺、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、六氫吡啶、胺基乙基六氫吡啶、平均分子量250-500之伸乙基胺寡聚物混合物及其它的混合物。  
子量小於500。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該伸乙基胺係選自伸乙基胺類、三伸乙基四胺、四伸乙基五胺、六氫吡啶、胺基乙基六氫吡啶及平均分子量200-500之伸乙基胺寡聚物混合物。
6. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該伸乙基胺係選自四伸乙基五胺、六氫吡啶、胺基乙基六氫吡啶及平均分子量250-500之伸乙基胺寡聚物混合物。

## 六、申請專利範圍

7. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該伸乙基胺係選自六氫吡啶、胺基乙基六氫吡啶及平均分子量250-450之伸乙基胺寡聚物混合物。
8. 如申請專利範圍第1或7項之方法，其中該伸乙基胺之用量至少為100 ppm。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該纖維素紙漿係被包含在一粗漿中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂