



(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 I667390 B

(45) 公告日：中華民國 108 (2019) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：103109518

(22) 申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 14 日

(51) Int. Cl. :

*D21H11/04 (2006.01)**D21H11/16 (2006.01)**D21H11/20 (2006.01)**D21C3/04 (2006.01)**D21C9/10 (2006.01)**D21C3/26 (2006.01)**A61F13/53 (2006.01)*

(30) 優先權：2013/03/14

美國

61/785,075

(71) 申請人：瑞士商 G P 纖維股份有限公司 (瑞士) GP CELLULOSE GMBH (CH)

瑞士

(72) 發明人：諾利 亞瑟 J NONNI, ARTHUR J. (US) ; 庫爾辛 查爾斯 E COURCHENE,

CHARLES E. (US)

(74) 代理人：陳長文

(56) 參考文獻：

CN 101253292A

CN 102459754A

CN 102888775A

審查人員：羅彬秀

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：0 共 36 頁

(54) 名稱

使用多階段漂白程序製造牛皮紙漿之方法及由其製得之牛皮紙漿

METHOD FOR MAKING KRAFT PULP USING MULTI-STAGE BLEACHING PROCESS AND  
KRAFT PULP OBTAINED THEREFROM

(57) 摘要

本發明係關於一種具有高羰基含量之紙漿纖維，其可改良抗微生物性、抗黃化性及吸收性。本發明亦描述製造該牛皮紙漿纖維之方法及由此製得的產品。

A pulp fiber with an enhanced carbonyl content resulting in improved antimicrobial, anti-yellowing and absorptive properties. Methods for making the kraft pulp fiber and products made from it are also described.

# 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】

使用多階段漂白程序製造牛皮紙漿之方法及由其製得之牛皮紙漿

METHOD FOR MAKING KRAFT PULP USING MULTI-STAGE BLEACHING PROCESS AND KRAFT PULP OBTAINED THEREFROM

本發明係關於一種就羧基及/或羰基(例如，醛基及酮基)之存在而言官能度經提升之改性牛皮紙纖維。更特定言之，本發明係關於一種經多次氧化而得到一組獨特特性，從而使其性能超過其他先前經處理的纖維之牛皮紙纖維(例如軟木纖維)。

本發明另外係關於衍生自漂白軟木之化學改性纖維素纖維，其具有高羧基及羰基含量，從而使其適合在生產纖維素衍生物(包括纖維素醚、酯及黏膠)中作為化學纖維素原料、適合在吸收性產品中作為絨毛漿及適用於其他消費產品應用中。

本發明亦係關於生產所述之改良纖維之方法。使所述纖維接受消解及氧去木質化作用，隨後進行漂白。根據一實施例，該纖維在漂白程序期間接受至少兩次催化氧化處理。在一些實施例中，用過氧化氫與鐵或銅之組合氧化該纖維，及然後進一步漂白得到具有適宜亮度特性(例如與標準漂白纖維相當之亮度)之纖維。另外，揭示至少一種可提供上述改良有益特性之方法。該纖維可在牛皮紙方法(諸如牛皮紙漂白方法)中經氧化。另一實施例係關於一種包括五階段漂白之方法，其包括D<sub>0</sub>E1D1E2D2程序，其中E1或E2兩個階段均包括催化氧化處理。

本發明亦係關於一種藉由使牛皮紙纖維接受多次氧化處理直至達到所需官能度來控制賦予至該纖維之官能度之方法。根據一實施例，使該纖維接受一系列強度各異的氧化步驟，以緩和及控制賦予至該纖維之官能度。例如，弱氧化作用後繼之以強氧化作用可增加羧基及醛官能度。或者，強氧化作用後繼之以弱氧化作用可增加醛基轉化為羧基。在五階段漂白程序之E1階段之強氧化作用期間所添加的二氧化氯形成亞氯酸，其將醛基氧化為羧基。

最後，本發明係關於利用所述之改良的改性牛皮紙纖維所生產之產品。

纖維素纖維及衍生物係廣泛用於紙張、吸收性產品、食品或食品相關應用、藥物及工業應用中。纖維素纖維之主要來源係木漿及棉。纖維素來源及纖維素加工條件通常決定纖維素纖維的特性，且因而決定纖維在某些最終用途中之適用性。需要加工起來相對廉價但用途廣泛，從而使其可用於各種應用之纖維素纖維。

藉由牛皮紙化學製漿法所生產之牛皮紙纖維為纖維素纖維提供廉價來源，其通常提供具有良好亮度及強度特性之最終產品。正因如此，其被廣泛用於紙張應用中。然而，標準牛皮紙纖維因標準牛皮紙製漿及漂白所產生的纖維素所具有的化學結構而在下游應用(諸如纖維素衍生物生產)中之適用性有限。一般而言，標準牛皮紙纖維含有過多可妨礙該纖維之後續物理及/或化學改性之殘餘半纖維素及其他天然生成的物質。此外，標準牛皮紙纖維之化學官能度有限，且通常具剛性而無法高度壓縮。

在標準牛皮紙加工中，在消解槽中將稱為「白液」之化學試劑與木屑組合在一起，以進行去木質化作用。去木質化作用係指藉以移除結合至纖維素纖維之木質素(因其在熱鹼溶液中之高溶解度)之方法。該方法常稱為「蒸煮(cooking)」。通常，該白液係氫氧化鈉

(NaOH)與硫化鈉( $\text{Na}_2\text{S}$ )的鹼性水溶液。根據所用木材之種類及所需之最終產品，向木屑中添加足量白液，以提供所需總用鹼量(基於木材乾重計)。

通常，使消解槽中之木材/液體混合物之溫度在約 $145^\circ\text{C}$ 至 $170^\circ\text{C}$ 下維持約1-3小時之總反應時間。當消解完成時，自含有所用化學品及溶解木質素之廢液(黑液)分離出所得牛皮紙木漿。通常地，在牛皮紙回收方法中燃燒掉該黑液，以回收鈉及硫化學品並進行再利用。

在此階段，由於木質素殘餘物殘留在纖維素纖維上，牛皮紙漿呈現獨特的淡褐色。在消解及清洗後，該纖維常經漂白，以移除額外木質素，並使該纖維變白變亮。因為漂白用化學品比蒸煮用化學品貴得多，故而通常在蒸煮製程期間，儘可能多地移除木質素。然而，應瞭解，需要平衡此等製程，因為移除過多木質素會加劇纖維素降解。軟木在蒸煮後及漂白前之典型卡巴(Kappa)值(用於測定紙漿中殘餘木質素含量之量度)係在28至32之範圍內。

在消解及清洗後，通常在多階段程序中漂白該纖維，該等程序傳統上包括強酸及強鹼漂白步驟，且在漂白程序結束後或接近結束時包括至少一個鹼性步驟。通常，進行木漿漂白之目的在於選擇性增加紙漿之白度或亮度，其通常藉由移除木質素及其他雜質而實現，且不會對物理性質產生不利影響。化學紙漿(諸如牛皮紙漿)之漂白通常需要若干個不同的漂白階段來達到具有良好選擇性的所需亮度。通常，漂白程序採用在交替pH範圍下進行之階段。該交替有助於移除漂白程序中所產生之雜質，例如藉由溶解木質素分解產物。因此，一般而言，預期在漂白程序中使用一系列酸性階段(諸如依次使用三個酸性階段)將不會提供與使用交替的酸性/鹼性階段(諸如酸性-鹼性-酸性)相同的亮度。例如，典型DEDED程序所產生的產品比DEDAD程序(其中A係指酸處理)更亮。

纖維素通常作為包含數百至數以萬計的葡萄糖單元之聚合物鏈存在。纖維素可經氧化以改變其官能度。已知各種使纖維素氧化之方法。在纖維素氧化中，纖維素鏈之糖苷之羥基可轉化為(例如)羰基，諸如醛基或羧酸基。羰基改性之類型、程度及位置可視所使用的氧化方法及條件而有所不同。已知某些氧化條件可藉由(例如)使纖維素鏈中之糖苷環裂解(此導致解聚)而使纖維素鏈本身降解。在大多數情形下，解聚纖維素不僅黏度下降，而且纖維長度短於初始纖維材料。當纖維素降解(諸如藉由解聚及/或顯著降低纖維長度及/或纖維強度)時，其可能難以加工及/或不適於許多下游應用。仍需要使纖維素纖維改性(可提高羧酸及醛官能度)之方法，該等方法不會使纖維素纖維大量降解。

為給纖維素鏈提供羧基及醛官能度而不致使纖維素纖維降解，已嘗試各種方法來使纖維素氧化。在許多纖維素氧化方法中，當纖維素上存在醛基時，難以控制或限制纖維素降解。先前在解決此等問題時所作的嘗試包括使用多步驟氧化方法，例如在一個步驟中定點修飾某些羰基，並在另一步驟中使其他羥基氧化，及/或提供介導劑及/或保護劑，所有操作均會給纖維素氧化程序帶來額外成本及副產物。因此，需要具成本效益且可在通常用於生產牛皮紙纖維之設備及製程中進行之纖維素改性方法。

除控制纖維素氧化產物化學結構及彼等產物之降解方面的問題以外，已知氧化方法可影響其他性質，包括最終產品之化學及物理性質及/或雜質。例如，氧化方法可影響最終產品之結晶度、半纖維素含量、顏色及/或雜質濃度及纖維之黃化特性。最終，氧化方法可影響加工用於工業或其他應用之纖維素產品之能力。

傳統上，可用於生產吸收性產品或紙巾之纖維素源不可用於生產下游纖維素衍生物，諸如纖維素醚及纖維素酯。自高黏度纖維素原

材料(諸如標準牛皮紙纖維)生產低黏度纖維素衍生物需要額外的製造步驟，其會顯著增加成本，同時產生非所需副產物，並降低纖維素衍生物之總體品質。棉絨及 $\alpha$ 纖維素含量高的亞硫酸鹽紙漿通常係用於製造纖維素衍生物，諸如纖維素醚及纖維素酯。然而，生產具有高聚合度(DP)及/或黏度之棉絨及亞硫酸鹽纖維係很昂貴，原因在於1)在棉之情形下，起始材料之成本；2)在亞硫酸鹽紙漿之情形下，製漿及漂白之高能量、化學及環境成本；及3)在兩種情形下均需要廣泛的純化製程。除高成本以外，市場上可獲得的亞硫酸鹽紙漿之供應量收窄。因此，此等纖維極為昂貴，且在紙漿及紙張應用中之適用性有限，例如，在該等應用中，需要較高純度或較高黏度的紙漿。就纖維素衍生物製造商而言，此等紙漿佔據其總體製造成本之一大部份。因此，需要可用於生產纖維素衍生物之高純度、白色、光亮、具黃化穩定性之低成本纖維(諸如牛皮紙纖維)。

亦需要可用於製造微晶纖維素之廉價纖維素材料。微晶纖維素廣泛用於食品、醫藥、化妝品、及工業應用中，且係部份解聚纖維素之純化結晶形式。迄今為止，在不增加廣泛後漂白加工步驟之情形下，在微晶纖維素生產中使用牛皮紙纖維受到限制。微晶纖維素生產通常需要高度純化的纖維素起始材料，其經酸水解而移除纖維素鏈之非晶型部份。參見 Battista 等人之美國專利案第 2,978,446 號及 Braunstein 等人之美國專利案第 5,346,589 號。纖維素鏈在移除纖維素之非晶型部份後之低聚合度(稱為「平衡DP」)常常係微晶纖維素生產的起點，且其數值主要取決於纖維素纖維之來源及加工。標準牛皮纖維之非結晶部份之溶解通常使該纖維降解至使其不適用於大多數應用之程度，原因係以下至少一者：1)殘留有雜質；2)缺乏足夠長的結晶部份；或3)其得到聚合度過高(通常於200至400之範圍內)而無法用於生產微晶纖維素之纖維素纖維。具有高羰基及羧基官能度及高 $\alpha$ 纖維

素含量之牛皮紙纖維係理想的，因為該牛皮紙纖維可在微晶纖維素生產及應用中提供較高的通用性。

在本發明中，可控制牛皮紙纖維之氧化來賦予經提高/受控制的官能度，從而使得可改良/控制所需纖維性質，包括(但不限於)黏度、氣味控制性及抗微生物性及抗菌性。本發明纖維克服若干與本文所論述的已知牛皮紙纖維有關的侷限性。

藉助在漂白程序之前、期間或之後進行氧化(或其一些組合)，可具成本效益地生產本發明纖維。根據一實施例，頗為令人驚訝的是，其中將鹼性漂白階段完全轉變為酸性氧化階段之漂白程序仍然得到白色光亮的產品。

## 說明

### 1.方法

本發明提供用於生產纖維素纖維之新穎方法。該方法包括使纖維素接受牛皮紙製漿步驟，氧去木質化步驟及漂白程序。類似的製漿及漂白程序係揭示於國際公開申請案號 WO 2010/1138941 及 WO/2012/170183 中，該等申請案之全文係以引用的方式併入。在如本申請案中所述條件下生產的纖維呈現同樣的高白度及高亮度，同時具有高官能度。

本發明提供用於生產纖維素纖維之新穎方法。該方法包括使纖維素接受牛皮紙製漿步驟、氧去木質化步驟及漂白程序，其包括至少兩個催化氧化階段。在一實施例中，該纖維素的加工條件產生呈現高亮度及低黏度(超低DP)且具有高官能度之軟木纖維，該纖維在曝露至熱、光及/或化學處理時之黃化傾向係降低。

用於本文所述方法中之纖維素纖維可衍生自軟木纖維、硬木纖維及其混合物。在一些實施例中，該改性纖維素纖維係衍生自軟木，諸如南洋杉。在一些實施例中，該改性纖維素纖維係衍生自硬木，諸

如桉樹。在一些實施例中，該改性纖維素纖維係衍生自軟木及硬木之混合物。在另一實施例中，該改性纖維素纖維係衍生自先前已接受所有或部份牛皮紙製程之纖維素纖維，諸如牛皮紙纖維。

除非特別指出係不同或一般技術者將瞭解係不同，否則在本發明中所提及的「纖維素纖維」、「牛皮紙纖維」、「紙漿纖維」或「紙漿」係可互換。如本文所使用，「改性牛皮紙纖維」(亦即已按照本發明經蒸煮、漂白及氧化之纖維)可與「牛皮紙纖維」或「紙漿纖維」互換使用，只要上下文認可即可。

本發明提供用於處理纖維素纖維之新穎方法。在一些實施例中，本發明提供一種使纖維素纖維改性之方法，其包括提供纖維素纖維及使該纖維素纖維氧化。如本文所使用，「經氧化」、「經催化氧化」、「催化氧化作用」及「氧化作用」全部應理解為可互換，且係指以至少一種金屬觸媒(諸如鐵或銅)及至少一種過氧化物(諸如過氧化氫)處理纖維素纖維，以使得纖維素纖維之至少一些羥基被氧化。片語「鐵或銅」及類似的「鐵(或銅)」意指「鐵或銅或其組合」。在一些實施例中，氧化作用包括同時提高纖維素纖維之羧酸及醛含量。

在本發明中所提及的「改性纖維」、「化學改性纖維」、「氧化纖維」或「具有官能度之纖維」全部係指已經處理以改變羰基及/或羧基之存在之纖維。除非特別指出係不同或一般技術者將瞭解係不同，否則此等術語係可互換。

在一實施例中，利用此項技術中已知的任何方法來消解纖維素。典型的消解方法包括在熱鹼溶液中移除纖維素纖維之木質素。該方法通常稱為「蒸煮」。通常，白液係氫氧化鈉(NaOH)與硫化鈉(Na<sub>2</sub>S)的鹼性水溶液。通常，使消解槽中之木材/液體混合物之溫度在約145°C至170°C下維持約1-3小時之總反應時間。當消解完成時，自含有所用化學品及溶解木質素之廢液(黑液)分離出所得牛皮紙木漿。

消解作用可伴隨或不伴隨氧去木質化作用而進行。紙漿在蒸煮(及視情況進行氧去木質化作用)後漂白前之典型卡巴值(用於測定紙漿中之殘餘木質素量之量度)係在28至32之範圍內。

根據另一實施例，南洋杉較佳係在雙容器液壓消解槽中藉助Lo-Solids<sup>®</sup>蒸煮消解至卡巴值介於約13至約21之間。使所得紙漿接受氧去木質化作用，直至其卡巴值達到約8或低於8，例如6.5或低於6.5。然後在多階段漂白程序中漂白該纖維素紙漿，該程序包括至少一個催化氧化階段。

在一實施例中，該方法包括在具有並流下行配置之連續消解槽中消解纖維素纖維。白液進料之有效鹼(「EA」)係至少約15%(基於紙漿計)，例如，至少約15.5%(基於紙漿計)，例如，至少約16%(基於紙漿計)，例如，至少約16.4%(基於紙漿計)，例如，至少約17%(基於紙漿計)，例如，至少約18%(基於紙漿計)，例如，至少約18.5%(基於紙漿計)。如本文所使用，「%(基於紙漿計)」係指基於牛皮紙漿乾重計之量。在一實施例中，白液進料被分為兩部份，一部份白液係用於浸漬機中之纖維素，且剩餘的白液係用於消解槽中之紙漿。根據一實施例，白液係以50:50之比率使用。在另一實施例中，白液係在90:10至30:70之範圍內，例如在50:50至70:30之範圍內(例如60:40)使用。根據一實施例，白液係在一系列階段中添加至該消解槽中。根據一實施例，消解係在介於約160°C至約168°C，例如約163°C至約168°C，例如約166°C至約168°C之間之溫度下進行，且處理纖維素直至達到約13及約21間之目標卡巴值。據信，高於正常值的有效鹼(「EA」)及高於先前技術所使用的溫度可獲得低於正常值的卡巴值。

根據本發明之一實施例，以提升推動流之方式運行該消解槽，其使得液體對木材的比率隨著纖維素進入該消解槽而增加。據信，以此方式添加白液有助於使該消解槽保持水力平衡，且有助於在該消解

槽中達到連續下行條件。

在一實施例中，該方法包括在已蒸煮至卡巴值為約13至約21後使纖維素纖維氧去木質化，以在漂白前進一步降低木質素含量，並進一步降低卡巴值。氧去木質化作用可藉由一般技術者所知的任何方法進行。例如，氧去木質化作用可在習知兩階段氧去木質化方法中進行。有利地，進行去木質化，直至目標卡巴值為約8或更低，例如約6.5或更低，例如約5至約8。

在一實施例中，在氧去木質化期間，所施加的氧係低於約3%(基於紙漿計)，例如低於約2.4(基於紙漿計)，例如低於約2%(基於紙漿計)，例如低於約1.8%(基於紙漿計)，例如低於約1.6%(基於紙漿計)。根據一實施例，在氧去木質化期間，將新製苛性鹼添加至纖維素中。新製苛性鹼可以約2%(基於紙漿計)至約3.8%(基於紙漿計)，例如約3%(基於紙漿計)至約3.2%(基於紙漿計)之量添加。根據一實施例，氧對苛性鹼之比率在標準牛皮紙生產過程中下降；然而，氧絕對量保持不變。去木質化作用可在約85°C至約104°C，例如約90°C至約102°C，例如約96°C至約102°C，例如約90°C至約96°C之溫度下進行。

在纖維達到約8或更小，例如6.5或更小的所需卡巴值後，使該纖維接受多階段漂白程序。該多階段漂白程序之階段可包括任何習知或新發現的系列階段，且可在習知條件下進行。

在一些實施例中，在漂白前，將纖維素之pH調節至介於約2至約6，例如約2至約5、或約2至約4、或約2至約3之間之pH。

如一般技術者將知曉，可使用任何適宜酸調節pH，例如硫酸或鹽酸或來自漂白程序之酸性漂白階段(諸如多階段漂白程序之二氧化氯(D)階段)之濾液。例如，可藉由添加外來酸使纖維素纖維酸化。外來酸之實例係此項技術中已知，且包括(但不限於)硫酸、鹽酸及碳酸。在一些實施例中，該纖維素纖維係利用酸性濾液(諸如來自漂白

步驟之廢濾液)酸化。在至少一實施例中，該纖維素纖維係利用來自多階段漂白程序之D階段之酸性濾液酸化。

使所述纖維接受催化氧化處理。在一些實施例中，用鐵及/或過氧化物使該纖維氧化。

纖維素纖維之氧化包括用至少催化量之金屬觸媒(諸如鐵或銅)及過氧化物(諸如過氧化氫)處理該纖維素纖維。在至少一實施例中，該方法包括用鐵及過氧化氫使纖維素纖維氧化。如一般技術者將知曉，鐵之來源可為任何適宜來源，諸如(例如)硫酸亞鐵(例如七水硫酸亞鐵)、氯化亞鐵、硫酸亞鐵銨、氯化鐵、硫酸鐵銨或檸檬酸鐵銨。

在一些實施例中，該方法包括用銅及過氧化氫使該纖維素纖維氧化。類似地，如一般技術者將知曉，銅之來源可為任何適宜來源。最後，在一些實施例中，該方法包括用銅、鐵及過氧化氫之組合使該纖維素纖維氧化。

當使纖維素纖維氧化時，其係在酸性環境中完成。該纖維不應在氧化期間經受實質上鹼性條件。在一些實施例中，該方法包括在酸性pH下使纖維素纖維氧化。在一些實施例中，該方法包括提供纖維素纖維，使該纖維素纖維酸化，及然後在酸性pH下使該纖維素纖維氧化。在一些實施例中，該pH範圍為約2至約6，例如約2至約5或約2至約4。

在一些實施例中，該方法包括在多階段漂白程序之兩個或更多個階段中使該纖維素纖維氧化。在其他實施例中，該氧化可在選自第一漂白階段前之一或多個氧化階段、該漂白程序中之一或多個氧化階段及該漂白階段後的氧化階段之兩個階段中進行。在一些實施例中，該纖維素纖維可在多階段漂白程序(例如五階段漂白程序)之第二階段及第四階段中氧化。在一些實施例中，該纖維素纖維可在該漂白程序之前或之後的一或多個其他階段中進一步氧化。

按照本發明，該多階段漂白程序可為任何漂白程序。在至少一個實施例中，該多階段漂白程序係五階段漂白程序。在一些實施例中，該漂白程序係DEDED程序。在一些實施例中，該漂白程序係D<sub>0</sub>E1D1E2D2程序。在一些實施例中，該漂白程序係D<sub>0</sub>(EoP)D1E2D2程序。在一些實施例中，該漂白程序係D<sub>0</sub>(EO)D1E2D2程序。

該多階段漂白程序之非氧化階段可包括任何習知或新發現的系列階段，且可在習知條件下進行。在一些實施例中，將氧化作用併入多階段漂白方法之第二及第四階段中。在一些實施例中，該方法係以具有D<sub>0</sub>E1D1E2D2程序之五階段漂白方法實施，其中第二(E1)及第四階段(E2)係用於氧化牛皮紙纖維。根據一些實施例(如一個所述實施例)，該漂白程序不含任何鹼性階段。因此，在一些實施例中，本發明方法係酸性漂白程序。另外，與此項技術的預測相反，該酸性漂白程序實質上不會遭受亮度損失。

在一些實施例中，卡巴值在纖維素氧化後增加。更具體言之，基於預期與高錳酸鹽試劑反應之材料(諸如木質素)會減少，故通常預期卡巴值在整個氧化漂白階段期間會減小。然而，在如本文所述方法中，纖維素纖維之卡巴值可因為雜質(例如木質素)之減少而減小；然而，該卡巴值可因為該纖維之化學改性而增加。不希望受理論之約束，據信改性纖維素之高官能度提供可與高錳酸鹽試劑反應之額外位點。因此，改性牛皮紙纖維之卡巴值相對於標準牛皮紙纖維之卡巴值係提高。

一或多個氧化階段中之適宜保持時間係足以用鐵或銅催化過氧化氫之時間量。一般技術者將可容易地確定此時間。

按照本發明，氧化係在足以產生所需反應完成度之時間及溫度條件下進行。例如，該氧化可在約60至約90°C之溫度下進行約40至約80分鐘之時間。一般技術者將可容易確定氧化反應之所需時間及溫

度。

本發明纖維可接受利用此項技術所認可的條件之任何習知漂白程序。本文所提供的漂白條件僅具示範性。

根據一實施例，使該纖維素接受D(EoP)DE2D漂白程序。根據此實施例，該漂白程序之第一D階段(D<sub>0</sub>)係在至少約57°C，例如至少約60°C，例如至少約66°C，例如至少約71°C之溫度及小於約3，例如約2.5之pH下進行。二氧化氯係以大於約0.6%(基於紙漿計)，例如大於約0.8%(基於紙漿計)，例如大於約0.9%(基於紙漿計)之量施加。酸係以足以維持該pH之量，例如以至少約1%(基於紙漿計)，例如至少約1.15%(基於紙漿計)，例如至少約1.25%(基於紙漿計)之量施加至該纖維素。

根據一實施例，氧化可在E<sub>1</sub>階段(E<sub>1</sub>)中進行，且可在至少約75°C，例如至少約80°C，例如至少約82°C之溫度及小於約3.5，例如小於3.0，例如小於約2.8之pH下進行。鐵觸媒係以(例如)水溶液形式及約25至約200 ppm Fe<sup>+2</sup>，例如25至150 ppm，例如50至100 ppm鐵(基於紙漿計)之比率添加。過氧化氫係以小於約3.0%(基於紙漿計)，例如，小於約2.5%(基於紙漿計)，例如，小於約2.0%(基於紙漿計)，例如，約1.0%(基於紙漿計)至約2.0%(基於紙漿計)之量施加至該纖維素中。技藝熟練者將知曉，可用任何已知過氧化合物替代一些或所有過氧化氫。

按照本發明，過氧化氫係以足以使最終產品達到所需氧化作用及/或聚合度及/或黏度之量添加至含於酸性介質中之纖維素纖維中。例如，過氧化物可作為濃度為約1%至約50重量%之溶液，以約0.1%至約2.5%，或0.5%至約1.5%，或約0.5%至約1.0%，或約1.0%至約2.0%之量(基於紙漿乾重計)添加。

鐵或銅係至少以足以催化過氧化物氧化該纖維素之量添加。例

如，鐵可以基於牛皮紙漿乾重計為約25至約200 ppm，例如25至150 ppm，例如約50至約100 ppm，例如約100至約200 ppm之量添加。熟習此項技術者將可容易優化鐵或銅之用量，以使最終纖維素產品達到所需的氧化程度或量及/或聚合度及/或黏度。

在一些實施例中，該方法另外包括在添加過氧化氫之前或之後添加熱，諸如藉由蒸汽。

根據一實施例，該漂白程序之第二D階段(D<sub>1</sub>)係在至少約74°C，例如至少約77°C，例如至少約79°C，例如至少約82°C之溫度及小於約4，例如小於3.5，例如小於3.0之pH下進行。二氧化氯係以小於約1%(基於紙漿計)，例如小於約0.8%(基於紙漿計)，例如小於約0.7%(基於紙漿計)，例如小於約0.6%(基於紙漿計)之量施加。苛性鹼係以有效調節至所需pH之量，例如以小於約0.015%(基於紙漿計)，例如小於約0.01%(基於紙漿計)，例如小於約0.0075%(基於紙漿計)之量施加至該纖維素中。該紙漿在此漂白階段後之TAPPI黏度可為(例如)9-12 mPa·s或可更低，例如6.5 mPa·s或更低。

根據一實施例，亦在第二E階段(E<sub>2</sub>)中進行氧化。該氧化可在至少約74°C，例如至少約79°C之溫度及大於約2.5，例如大於2.9，例如約3.3之pH下進行。鐵觸媒係以(例如)水溶液形式及約25至約200 ppm Fe<sup>+2</sup>，例如25至150 ppm，例如50至100 ppm鐵(基於紙漿計)之比率添加。過氧化氫係以小於約3.0%(基於紙漿計)，例如，小於約2.5%(基於紙漿計)，例如，小於約2.0%(基於紙漿計)，例如，約1.5%(基於紙漿計)，例如約1.0%(基於紙漿計)之量施加至該纖維素中。技藝熟練者將知曉，可用任何已知過氧化合物替代一些或所有過氧化氫。在一些實施例中，該兩個氧化階段之強度係不同，以便緩和及控制賦予該纖維之官能度。例如，弱氧化作用後繼之以強氧化作用可增加羧基及醛基官能度。或者，強氧化作用後繼之以弱氧化作用可增進醛基轉化

為羧基。在五階段漂白方法之E1階段之強氧化作用期間添加的二氧化氯形成亞氯酸，其將醛基氧化為羧基。熟習此項技術者將可容易優化該兩個氧化階段之強度及次序，以使最終纖維素產物達到所需的氧化程度或量及/或官能度。

按照本發明，過氧化氫係以足以使最終產品達到所需氧化及/或聚合度及/或黏度之量添加至含於酸性介質中之纖維素纖維中。例如，過氧化物可作為濃度為約1%至約50重量%之溶液，以約0.1%至約2.5%，或0.5%至約1.5%，或約0.5%至約1.0%，或約1.0%至約2.0%之量(基於紙漿乾重計)添加。

鐵或銅係至少以足以催化過氧化物氧化該纖維素之量添加。例如，鐵可以基於牛皮紙漿乾重計為約25至約200 ppm，例如25至150 ppm，例如約50至約100 ppm，例如約100至約200 ppm之量添加。熟習此項技術者將可容易優化鐵或銅之用量，以使最終纖維素產品達到所需的氧化程度或量及/或聚合度及/或黏度。

在一些實施例中，該方法另外包括在添加過氧化氫之前或之後添加熱，諸如藉由蒸汽。

在一些實施例中，該紙漿之最終DP及/或黏度可藉由鐵或銅及過氧化氫之用量及氧化步驟前之漂白條件之穩健性來控制。熟習此項技術者將知曉，本發明改性牛皮紙纖維之其他性質可受觸媒及過氧化物之用量及氧化步驟前之漂白條件之穩健性影響。例如，熟習此項技術者可調節鐵或銅及過氧化氫之用量及氧化步驟前之漂白條件之穩健性來使最終產物達成或達到所需亮度及/或所需聚合度或黏度。

在一些實施例中，在D1階段洗滌器上酸化牛皮紙漿，亦將鐵源(或銅源)添加至該D1階段洗滌器上之牛皮紙漿中，過氧化物係在該鐵源(或銅源)後於添加點時添加於混合器或泵中(在E2階段塔前)，該牛皮紙漿係在該E2塔中反應，並在E2洗滌器上清洗，且蒸汽可視情況

在該E2塔前添加於蒸汽混合器中。

在一些實施例中，鐵(或銅)可在直至D1階段結束時添加，或者亦可在E2階段開始時添加該鐵(或銅)，條件係該紙漿首先(亦即，在添加鐵(或銅)前)在D1階段進行酸化。蒸汽可視情況在添加過氧化物之前或之後添加。

例如，在一些實施例中，在酸性介質中用過氧化氫及鐵(或銅)進行處理可包括將該牛皮紙漿之pH調節至介於約2至約5之間之pH，向該酸化紙漿添加鐵(或銅)源，及向該牛皮紙漿添加過氧化氫。

根據一實施例，該漂白程序之第三D階段(D<sub>2</sub>)係在至少約74°C，例如至少約77°C，例如至少約79°C，例如至少約82°C之溫度及小於約4，例如小於約3.8之pH下進行。二氧化氯係以小於約0.5%(基於紙漿計)，例如小於約0.3%(基於紙漿計)，例如小於約0.15%(基於紙漿計)之量施加。

或者，可改變該多階段漂白程序，以在氧化該纖維素纖維前提供更穩健的漂白條件。在一些實施例中，該方法包括在任何氧化步驟前提供更穩健的漂白條件。更穩健的漂白條件可容許在氧化步驟中用較少量的鐵或銅及/或過氧化氫降低該纖維素纖維之聚合度及/或黏度。因此，可改變該漂白程序的條件，以便進一步控制最終纖維素產品之亮度及/或黏度。例如，減少過氧化物及金屬之用量，同時在氧化前提供更穩健的漂白條件可提供比以相同氧化條件但較不穩健漂白所生產的氧化產品黏度更低且亮度更高的產品。此等條件在一些實施例中可係有利，尤其係在纖維素醚應用中。

在一些實施例中，例如，本發明範圍內之製備改性纖維素纖維之方法可包括將牛皮紙漿酸化至介於約2至約5之間之pH(利用(例如)硫酸)，將以基於該牛皮紙漿乾重計為約25至約250 ppm Fe<sup>+2</sup>且以約1%至約15%之稠度施加之鐵源(例如硫酸亞鐵，例如七水硫酸亞鐵)與

酸化牛皮紙漿及過氧化氫(其可作為濃度為約1重量%至約50重量%之溶液及以基於該牛皮紙漿乾重計為約0.1%至約2.5%之量添加)混合在一起。在一些實施例中，該硫酸亞鐵溶液係以約7%至約15%之稠度與該牛皮紙漿混合在一起。在一些實施例中，將該酸化牛皮紙漿與鐵源混合在一起，並與過氧化氫在約60至約80°C之溫度下(例如在大於約75°C之溫度下)反應達約40至約90分鐘之時間。

在一些實施例中，該五階段漂白程序之各階段包括至少一混合器、一反應器及一洗滌器(如熟習此項技術者所知)。

在上述條件下進行之氧化階段可在漂白開始前或(例如)在所選漂白程序之最後漂白階段後(例如，在五階段漂白程序之第五階段後)加至該漂白程序中。可改變氧化階段之數量及氧化速率，以控制該纖維之改性。因此，藉由組合各種氧化階段，通常可使該纖維達到所需官能度。例如，較高的醛含量可改良氣味控制性及壓縮性，但會降低抗黃化穩定性。同樣地，增加羧基官能度可改良吸收特性、濕及乾抗張強度及抗黃化穩定性。控制氧化水平及所賦予的具體官能度(醛基、羰基或羧基含量)允許根據所需最終用途產生一組較佳的纖維品質。

在一些實施例中，可用表面活性劑處理如上所述般製造的纖維。用於本發明之表面活性劑可係固體或液體。該表面活性劑可為任何表面活性劑，包括(但不限於)軟化劑、脫膠劑及對該纖維而言並非大量之界面活性劑(亦即，其不影響該纖維的比吸收率)。如本文所使用，對該纖維而言「並非大量」之表面活性劑呈現30%或更小之比吸收率提升，其係利用如本文所述的PFI測試測得。根據一實施例，該比吸收率提升25%或更小，諸如20%或更小，諸如15%或更小，諸如10%或更小。不希望受理論約束，添加界面活性劑導致對該纖維素上與測試流體相同的位點之競爭。因此，當界面活性劑之量過大時，其會在過多位點上起反應，從而降低該纖維之吸收能力。

如本文所使用，PFI吸收係根據斯堪地那維亞紙漿、紙張及紙板測試委員會(Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee)之SCAN-C-33:80測試標準進行測量。該方法大體如下。首先，利用PFI墊成型器製備樣品。開啟真空，並將約3.01 g絨毛漿饋至該墊成型器的入口中。關閉真空，移除試樣，並將其置於天平上，以測定墊質量。將絨毛質量調整為 $3.00 \pm 0.01$  g，並記為質量<sub>乾</sub>。將絨毛置於測試圓柱體。將該含有絨毛的圓柱體置於吸收測試儀之多孔淺底盤中，並打開水閥。輕輕對絨毛墊施加500 g負荷，同時抬升試樣圓柱體，並迅速按下啟動按鈕。在顯示器顯示00.00前，測試儀將運行30 s。當顯示器顯示20秒時，記錄乾墊高度(高度<sub>乾</sub>)(精確到0.5 mm)。當顯示器再次顯示00.00時，再次按下啟動按鈕，以使托盤自動提高水位，接著記錄時間顯示(吸收時間，T)。測試儀將繼續運行30秒。水托盤將自動下降，時間再過30秒。當顯示器顯示20 s時，記錄濕墊高度(高度<sub>濕</sub>)(精確到0.5 mm)。移除樣品固持器，將該濕墊轉移至天平上以測量質量<sub>濕</sub>，並關閉水閥。比吸收率(s/g)為 $T/\text{質量}_{乾}$ 。比容量(g/g)為 $(\text{質量}_{濕} - \text{質量}_{乾})/\text{質量}_{乾}$ 。濕容積(cc/g)為 $[19.64 \text{ cm}^2 \times \text{高度}_{濕}/3]/10$ 。乾容積為 $[19.64 \text{ cm}^2 \times \text{高度}_{乾}/3]/10$ 。與經界面活性劑處理的纖維作比較之參考標準為相同纖維，但未添加界面活性劑。

一般應知曉，軟化劑及脫膠劑通常僅可以複雜混合物而非單一化合物自市面購得。雖然以下論述將集中在主要物質，但應瞭解，在實踐中通常將使用市售混合物。技藝熟練者將可容易明瞭適宜的軟化劑、脫膠劑及界面活性劑，且其等在文獻中被廣泛報導。

適宜的界面活性劑包括對纖維而言並非大量之陽離子界面活性劑、陰離子及非離子界面活性劑。根據一實施例，該界面活性劑為非離子界面活性劑。根據一實施例，該界面活性劑為陽離子界面活性劑。根據一實施例，該界面活性劑係植物性界面活性劑，諸如植物性

脂肪酸，諸如植物性脂肪酸四級銨鹽。此等化合物包括DB999及DB1009，二者皆可自Cellulose Solutions購得。其他界面活性劑可包括(但不限於)Berol 388，其係一種來自Akzo Nobel之乙氧基化壬基苯酚醚。

可採用生物可降解軟化劑。代表性生物可降解陽離子軟化劑/脫膠劑係揭示於美國專利案第5,312,522號；第5,415,737號；第5,262,007號；第5,264,082號；及第5,223,096號中，所有該等專利案之全文以引用方式併入本文中。該等化合物為四級銨化合物之生物可降解二酯、四級化胺-酯、及以氯化四級銨及二酯氯化二瓢兒菜基二甲基銨(diester dierucyldimethyl ammonium chloride)為官能基之生物可降解的植物油性酯，且其等為代表性生物可降解軟化劑。

該界面活性劑係以至多6磅/噸，諸如0.5磅/噸至3磅/噸，諸如0.5磅/噸至2.5磅/噸，諸如0.5磅/噸至2磅/噸，諸如少於2磅/噸之量添加。

該表面活性劑可於形成紙漿卷、包、或片之前的任何時間點添加。根據一實施例，該界面活性劑係即將進入打漿機之流漿箱時添加，具體言之，於初級清潔器供給泵的入口處添加。

根據一實施例，當用於黏膠製程中時，本發明纖維之過濾能力相對於未添加界面活性劑之相同纖維係有所改良。例如，包含本發明纖維之黏膠溶液之過濾能力比以相同方式及相同纖維但不用界面活性劑所製得的黏膠溶液低至少10%，諸如低至少15%，諸如低至少30%，諸如低至少40%。黏膠溶液之過濾能力係藉由以下方法測得。將溶液置於底部具有1又3/16英寸過濾孔之氮氣加壓(27 psi)容器中-過濾介質自容器外部至內部為：多孔金屬盤、20目不鏽鋼篩、穆斯林布(muslin cloth)、Whatman 54濾紙及2層克納普法蘭絨(knap flannel)，其中毛糙面向上面向容器內容物。歷時40分鐘使該溶液濾過該介質，然後在40分鐘時，另外歷時140分鐘(所以在40分鐘時，t=0)，測量過

濾溶液之體積(重量)，其中以歷時時間作為X座標，並以過濾黏膠之重量作為Y座標-該曲線之斜率為過濾值。以10分鐘間隔作記錄。與經界面活性劑處理的纖維作比較的參考標準係未添加界面活性劑之相同纖維。

根據本發明之一實施例，本發明經界面活性劑處理的纖維之比吸收率呈現有限提升，例如小於30%，且過濾能力同時下降例如至少10%。根據一實施例，該經界面活性劑處理的纖維之比吸收率提升小於30%，且過濾能力下降至少20%，諸如至少30%，諸如至少40%。根據另一實施例，該經界面活性劑處理的纖維之比吸收率提升小於25%，且過濾能力下降至少10%，諸如至少約20%，諸如至少30%，諸如至少40%。根據又一實施例，該經界面活性劑處理的纖維之比吸收率提升小於20%，且過濾能力下降至少10%，諸如至少約20%，諸如至少30%，諸如至少40%。根據另一實施例，該經界面活性劑處理的纖維之比吸收率提升小於15%，且過濾能力下降至少10%，諸如至少約20%，諸如至少30%，諸如至少40%。根據又一實施例，該經界面活性劑處理的纖維之比吸收率提升小於10%，且過濾能力下降至少10%，諸如至少約20%，諸如至少30%，諸如至少40%。

迄今為止，在生產黏膠時一定要向紙漿中添加陽離子界面活性劑被認為不利於黏膠生產。陽離子界面活性劑會附接至纖維素上苛性鹼必須與之反應以開始降解纖維素纖維之相同位點。因此，長期以來一直認為，陽離子材料不應用作用於生產黏膠之纖維之紙漿預處理物。不希望受理論約束，據信，因為根據本發明所生產的纖維與先前技術纖維之形式、特性及化學性質有所不同，所以陽離子界面活性劑不會以如其結合先前技術纖維之相同方式結合。當經本發明界面活性劑處理時，本發明纖維以提高苛性鹼滲透性及過濾能力之方式分離纖維。因此，根據一實施例，本發明纖維可用作昂貴棉或亞硫酸鹽纖維

之替代品，其使用範圍大於未經處理的纖維或先前技術纖維。

在一些實施例中，本發明提供一種控制氣味之方法，其包括提供本發明之改性漂白牛皮紙纖維，及向該漂白牛皮紙纖維施加氣味劑，以使得氣味劑之大氣含量與向等重量標準牛皮紙纖維施加等量氣味劑後之氣味劑之大氣含量相比係下降。在一些實施例中，本發明提供一種控制氣味之方法，其包括抑制細菌氣味產生。在一些實施例中，本發明提供一種控制氣味之方法，其包括將氣味劑(諸如含氮氣味劑)吸附於改性牛皮紙纖維上。如本文所使用，「含氮氣味劑」應理解為意指含有至少一個氮之氣味劑。

在一些實施例中，本發明提供一種生產絨毛漿之方法，其包括提供本發明牛皮紙纖維，及然後生產絨毛漿。例如，該方法包括在多階段漂白方法中漂白牛皮紙纖維，及然後形成絨毛漿。在至少一實施例中，該纖維在該多階段漂白程序後不進行精製。

在一些實施例中，將該牛皮紙纖維與至少一種超吸收性聚合物(SAP)組合在一起。在一些實施例中，該SAP可為氣味減少劑。可根據本發明使用之SAP實例包括(但不限於)由BASF公司銷售之Hysorb™、由Sumitomo公司銷售之Aqua Keep®及由Evonik公司銷售FAVOR®。

## II.牛皮紙纖維

本文提及「標準」、「習知」或「傳統」牛皮紙纖維、漂白牛皮紙纖維、牛皮紙漿或漂白牛皮紙漿。此纖維或紙漿通常被描述為用於界定本發明之改良性質之參考點。如本文所使用，此等術語可互換，且係指組成相同並以類似標準方式加工之纖維或紙漿。如本文所使用，標準牛皮紙加工包括在此項技術所認可的條件下進行之蒸煮階段及漂白階段。標準牛皮紙加工不包括消解或氧化前之預水解階段。

本說明書中所提及的牛皮紙纖維素纖維之物理特性(例如，純

度、亮度、纖維長度及黏度)係按照實例部份中所提供的方案來測量。

在一些實施例中，本發明之改性牛皮紙纖維具有相當於標準牛皮紙纖維之亮度。在一些實施例中，該改性纖維素纖維具有至少86、87、88、89或90 ISO之亮度。在一些實施例中，該亮度係在約85至約92，或約86至約90，或約86至約89，或約87至約89之範圍內。

在一些實施例中，本發明纖維素具有約75%至約90%之R18值，例如R18具有約80%至約90%之數值，例如87.5%至88.2%，例如至少約87%，例如至少約87.5%，例如至少約87.8%，例如至少約88%。

在一些實施例中，本發明牛皮紙纖維具有約65%至約85%之R10值，例如R10具有約75%至約85%之數值，例如至少約82%，例如至少約83%，例如至少約84%，例如至少約85%。R18及R10含量係描述在TAPPI T235中。R10代表在用10重量%苛性鹼萃取紙漿後留下的殘餘未溶解材料，且R18代表在用18%苛性鹼溶液萃取紙漿後留下的未溶解材料之殘餘量。通常，在10%苛性鹼溶液中，半纖維素及化學降解的短鏈纖維素會溶解於溶液中並被移除。相對地，通常僅有半纖維素才會溶解於18%苛性鹼溶液中並被移除。因此，R10值與R18值之差異( $\Delta R=R18-R10$ )代表存在於紙漿樣品中之化學降解的短鏈纖維素之含量。

在一些實施例中，改性纖維素纖維具有約14%至約20%，或約16%至約19.5%之S10苛性鹼溶解度。在一些實施例中，改性纖維素纖維具有小於約16%，例如小於約14.5%，例如小於約12.5%，例如小於約12.3%，例如約12%之S18苛性鹼溶解度。

本發明提供具有低黏度及超低黏度之牛皮紙纖維。除非另有說明，否則本文所使用之「黏度」係指根據方案中所引用之TAPPI T230-om99測量之0.5%毛細管CED黏度。

除非另有說明，否則如本文所使用之「DP」係指由根據TAPPI T230-om99測量之0.5%毛細管CED黏度計算出之重量平均聚合度(DP<sub>w</sub>)。參見，例如J.F. Cellucon Conference in The Chemistry and Processing of Wood and Plant Fibrous Materials，第155頁，test protocol 8, 1994 (Woodhead Publishing Ltd., Abington Hall; Abinton Cambridge CBI 6AH England, J.F. Kennedy等人編輯)。「低DP」意指約1160至約1860之DP或約7至約13 mPa·s之黏度。「超低DP」纖維意指約350至約1160之DP或約3至約7 mPa·s之黏度。

不希望受理論約束，據信，當DP係透過根據TAPPI T230-om99測量之CED黏度計算時，本發明纖維呈現人造聚合度。具體言之，據信，本發明纖維之催化氧化處理不會使該纖維降解至由DP測量值所指示之程度，相反在很大程度上具有打開鍵結及添加使該纖維素更具反應性之取代基之效果，而非使纖維素鏈裂解。另外，據信，以添加苛性鹼開始之CED黏度測試(TAPPI T230-om99)具有使纖維素鏈在新反應位點裂解之效果，從而得到具有數量比見於纖維預測試狀態高得多的更短片段之纖維素聚合物。此係藉由纖維長度在生產期間未顯著減小之事實得到確認。

在一些實施例中，改性纖維素纖維具有約2.0 mPa·s至約6 mPa·s之黏度。在一些實施例中，該黏度係在約2.5 mPa·s至約5.0 mPa·s之範圍內。在一些實施例中，該黏度係在約2.5 mPa·s至約4.0 mPa·s之範圍內。在一些實施例中，該黏度係在約2.0 mPa·s至約4.0 mPa·s之範圍內。在一些實施例中，該黏度係小於6 mPa·s，小於5.0 mPa·s，小於4.0 mPa·s或小於3.0 mPa·s。

在一些實施例中，本發明牛皮紙纖維比標準牛皮紙纖維更具可壓縮性及/或可壓製性。在一些實施例中，牛皮紙纖維可用以生產比以等量標準牛皮紙纖維生產的結構更薄及/或具有更高密度之結構。

在一些實施例中，本發明牛皮紙纖維在漂白方法期間維持其纖維長度。

當用以描述纖維性質時，「纖維長度」及「平均纖維長度」可互換使用，且意指長度加權平均纖維長度。因此，例如，平均纖維長度為2 mm之纖維應理解為意指長度加權平均纖維長度為2 mm之纖維。

在一些實施例中，當該牛皮紙纖維為軟木纖維時，該纖維素纖維具有約2 mm或更大之平均纖維長度，其係按照以下實例部份中所述之測試方案12測得。在一些實施例中，該平均纖維長度係不超過約3.7 mm。在一些實施例中，該平均纖維長度係至少約2.2 mm、約2.3 mm、約2.4 mm、約2.5 mm、約2.6 mm、約2.7 mm、約2.8 mm、約2.9 mm、約3.0 mm、約3.1 mm、約3.2 mm、約3.3 mm、約3.4 mm、約3.5 mm、約3.6 mm或約3.7 mm。在一些實施例中，該平均纖維長度係在約2 mm至約3.7 mm或約2.2 mm至約3.7 mm之範圍內。

在一些實施例中，本發明的改性牛皮紙纖維具有相對於標準牛皮紙纖維而言提高之羧基含量。

在一些實施例中，該改性纖維素纖維具有約4 meq/100 g至約8 meq/100 g之羧基含量。在一些實施例中，該羧基含量係在約5 meq/100 g至約7 meq/100 g之範圍內。在一些實施例中，該羧基含量係至少約4 meq/100 g，例如至少約5 meq/100 g，例如至少約6 meq/100 g，例如至少約6.5 meq/100 g。

在一些實施例中，該改性纖維素纖維具有約5 meq/100 g至約10 meq/100 g之羧基含量。在一些實施例中，該羧基含量係在約6 meq/100 g至約10 meq/100 g之範圍內。在一些實施例中，該羧基含量係大於約7 meq/100 g，例如大於約8.0 meq/100 g，例如大於約9.0 meq/100 g。

本發明牛皮紙纖維可比標準牛皮紙纖維更具可撓性，且可伸長

及/或彎曲及/或呈現彈性及/或增加芯吸性。此外，預期本發明牛皮紙纖維將比標準牛皮紙纖維更柔軟，從而增強其等在吸收性產品應用(例如，諸如尿布及繃帶應用)中之適用性。

在一些實施例中，該改性纖維素纖維具有小於約2之銅值。在一些實施例中，該銅值大於約4.0。在一些實施例中，該銅值大於約5.0，例如大於約5.5。

在至少一實施例中，該改性牛皮紙纖維之半纖維素含量係實質上與未漂白的標準牛皮紙纖維相同。例如，軟木牛皮紙纖維之半纖維素含量可介於約12%至約17%之間。例如，硬木牛皮紙纖維之半纖維素含量可介於約12.5%至約16.5%之間。

### III.由牛皮紙纖維製得的產品

本發明提供由本文所述之改性牛皮紙纖維製得的產品。在一些實施例中，該等產品係彼等通常由標準牛皮紙纖維製得的產品。在其他實施例中，該等產品係彼等由棉絨、預水解牛皮紙或亞硫酸鹽紙漿製得的產品。更具體言之，本發明纖維可未經進一步改性地用於生產吸收性產品及用作製備化學衍生物(諸如醚及酯)之起始材料。迄今為止，尚未獲得可用以替代高 $\alpha$ 含量纖維素(諸如棉及亞硫酸鹽紙漿)及傳統牛皮紙纖維之纖維。

片語諸如「可替代棉絨(或亞硫酸鹽紙漿)...」及「可與棉絨(或亞硫酸鹽紙漿)互換...」及「可用以代替棉絨(或亞硫酸鹽紙漿)...」等僅意指該纖維具有適用於通常利用棉絨(或亞硫酸鹽紙漿或預水解牛皮紙纖維)製得之最終應用之性質。該片語無意指示該纖維必然具有完全與棉絨(或亞硫酸鹽紙漿)相同的特性。

在一些實施例中，該等產品係吸收性產品，包括(但不限於)醫療裝置(包括傷口護理物(例如繃帶))、嬰兒尿片、護理墊、成人失禁產品、女性衛生產品(包括例如衛生棉及衛生止血棉塞)、氣流成網非織

造產品、氣流成網複合材料、「桌上(table-top)」抹布、餐巾、紙巾、毛巾等。本發明吸收性產品可係一次性。在彼等實施例中，本發明纖維可用作常用於生產此等產品之漂白硬木或軟木纖維之全部或部份替代物。

在一些實施例中，本發明牛皮紙纖維係呈絨毛漿形式，且具有一或多種使得該牛皮紙纖維比吸收性產品中之習知絨毛漿更有效之性質。更具體言之，本發明牛皮紙纖維可具有改良的可壓縮性，此使其適合作為目前可用的絨毛漿纖維之替代物。由於本發明纖維具有改良的可壓縮性，故其可用於試圖生產更薄更緊實吸收性結構之實施例中。在瞭解本發明纖維的可壓縮性質後，熟習此項技術者可容易想到其中可使用該纖維之吸收性產品。舉例而言，在一些實施例中，本發明提供包含本發明牛皮紙纖維之超薄衛生產品。超薄絨毛芯通常可用於(例如)女性衛生產品或嬰兒尿片。可用本發明纖維生產的其他產品可為任何需要吸收芯或壓縮吸收層之產品。當經壓縮時，本發明纖維不會或實質上不會損失吸收能力，但顯示可撓性之改良。

在一些實施例中，將該牛皮紙纖維與至少一種超吸收性聚合物(SAP)組合在一起。在一些實施例中，該SAP可為氣味減少劑。可根據本發明使用之SAP實例包括(但不限於)由BASF公司銷售之Hysorb<sup>TM</sup>、由Sumitomo公司銷售之Aqua Keep<sup>®</sup>及由Evonik公司銷售FAVOR<sup>®</sup>。

本發明纖維亦可未經進一步改性地用於生產吸收性產品，包括(但不限於)紙巾、毛巾、餐巾及在傳統造紙機上形成的其他紙質產品。傳統造紙方法包括製備通常沉積於成型網上之水性纖維漿液，然後在成型網上移除水。本發明牛皮紙纖維可為包括此等纖維之產品提供改良的產品特性。

本發明纖維素纖維呈現抗病毒及/或抗微生物活性。本發明纖維

素纖維可用於生產將與微生物、病毒或細菌接觸之物件，且因此將受益於對彼等致病因子生長之抑制。吸收性物件或裝置包括繃帶、急救繃帶、醫用紗布、吸收性包紮物及襯墊、醫用淨化服、體檢表用紙張、及醫院用失禁墊(僅列舉數例)。本發明纖維可包括在吸收性裝置內，例如可成為吸收性裝置之一部份或可構成其整個吸收部份。在一些實施例中，本發明提供一種控制氣味之方法，其包括提供本發明之氧化漂白牛皮紙纖維，及對該漂白牛皮紙纖維施加氣味劑，以使得氣味劑之大氣含量與向等重量標準牛皮紙纖維施加等量氣味劑後之氣味劑之大氣含量相比係下降。在一些實施例中，本發明提供一種控制氣味之方法，其包括抑制細菌氣味產生。在一些實施例中，本發明提供一種控制氣味之方法，其包括將氣味劑(諸如含氮氣味劑)吸附於改性牛皮紙纖維上。如本文所使用，「含氮氣味劑」應理解為意指包含至少一個氮之氣味劑。

#### **IV.酸/鹼水解產物**

在一些實施例中，本發明提供一種可用作棉絨或亞硫酸鹽紙漿之替代物之改性牛皮紙纖維。在一些實施例中，本發明提供一種可在(例如)製造纖維素醚、乙酸纖維素及微晶纖維素中用作棉絨或亞硫酸鹽紙漿之替代物之改性牛皮紙纖維。

不希望受理論約束，據信，相對於習知牛皮紙漿之醛含量增加可為醚化成終產物(諸如羧甲基纖維素、甲基纖維素、羥丙基纖維素等)提供額外活性位點，同時降低黏度及DP，但不會產生顯著黃化或變色，從而允許生產可用於造紙及纖維素衍生物之纖維。

在一些實施例中，該改性牛皮紙纖維具有使其適用於製造纖維素醚之化學性質。因此，本發明提供衍生自所述改性牛皮紙纖維之纖維素醚。在一些實施例中，該纖維素醚係選自乙基纖維素、甲基纖維素、羥丙基纖維素、羧甲基纖維素、羥丙基甲基纖維素及羥乙基甲基

纖維素。據信，本發明纖維素醚可用於其中傳統上使用醚之任何應用中。例如(但非用於限制)，本發明纖維素醚可用於塗料、墨水、黏合劑、控制釋放藥物錠劑及薄膜中。

在一些實施例中，該改性牛皮紙纖維具有使其適用於製造纖維素酯之化學性質。因此，本發明提供衍生自本發明之改性牛皮紙纖維之纖維素酯，諸如乙酸纖維素。在一些實施例中，本發明提供包含衍生自本發明改性牛皮紙纖維之乙酸纖維素之產品。例如(但非用於限制)，本發明纖維素酯可用於家居擺飾品、香煙濾嘴、墨水、吸收性產品、醫療裝置及塑料(包括例如LCD及電漿螢幕及擋風板)中。

在一些實施例中，本發明之改性牛皮紙纖維可適用於製造黏膠。更特定言之，本發明之改性牛皮紙纖維可用作昂貴纖維素起始材料之部份替代物。本發明之改性牛皮紙纖維可置換多達25%或更多，例如多達20%，例如多達15%，例如多達10%之昂貴纖維素起始材料。因此，本發明提供全部或部份衍生自所述改性牛皮紙纖維之黏膠纖維。在一些實施例中，該黏膠係由本發明之改性牛皮紙纖維(其經鹼及二硫化碳處理得到稱為黏膠之溶液)製得，然後將其快速沖入稀硫酸及硫酸鈉中，以將該黏膠再轉化為纖維素。據信，本發明黏膠纖維可用於其中傳統上使用黏膠纖維之任何應用中。例如(但非用於限制)，本發明黏膠可用於人造絲、賽璐玢(cellophane)、長絲、食品腸衣及輪胎簾布中。

在一些實施例中，該牛皮紙纖維適用於製造微晶纖維素。生產微晶纖維素需要相對乾淨且高度純化的起始纖維素材料。正因如此，傳統上，已主要使用昂貴的亞硫酸鹽紙漿生產微晶纖維素。本發明提供衍生自本發明牛皮紙纖維之微晶纖維素。因此，本發明提供一種用於生產微晶纖維素之具成本效益的纖維素源。

本發明纖維素可用於傳統上已使用微晶纖維素之任何應用中。

例如(但非用於限制)，本發明纖維素可用於醫藥或營養製劑應用、食品應用、化妝品應用、紙張應用中，或用作結構複合材料。例如，本發明纖維素可為黏合劑、稀釋劑、崩解劑、潤滑劑、壓錠助劑、穩定劑、調質劑、脂肪替代物、增積劑、防結塊劑、發泡劑、乳化劑、增稠劑、分離劑、膠凝劑、載體材料、遮光劑或黏度調節劑。在一些實施例中，該微晶纖維素係膠體。

一般技術者亦可想到包含衍生自本發明牛皮紙纖維之纖維素衍生物及微晶纖維素之其他產品。此等產品可見於(例如)化妝品及工業應用中。

如本文中所使用，「約」意在說明由於實驗誤差所引起之變化。除非另有特別說明，否則無論明確列出「約」與否，所有測量值均應理解為經字詞「約」修飾。因此，例如，「長度為2 mm之纖維」之陳述應理解為意指「長度為約2 mm之纖維」。

下文實例中闡述本發明之一或多個非限制性實施例之細節。熟習此項技術者在考慮到本發明後應當能知曉本發明之其他實施例。

## 實例

### 測試方案

1. 根據TAPPI T235-cm00測量苛性鹼溶解度(R10、S10、R18、S18)。
2. 根據TAPPI T237-cm98測量羧基含量。
3. 根據Econotech Services LTD, proprietary procedure ESM 055B測量醛含量。
4. 根據TAPPI T430-cm99測量銅值。
5. 根據來自Blomacromolecules 2002, 3, 969-975的公式：羧基=(銅值-0.07)/0.6，由銅值計算羧基含量。
6. 根據TAPPI T230-om99測量0.5%毛細管CED黏度。
7. 根據ASTM D1795 (2007)測量固有黏度。



公告本

I667390

發明摘要

※ 申請案號：103109518

※ 申請日：103年3月14日

*D21H 11/04* (2006.01)

*D21H 11/16* (2006.01)

*D21H 11/20* (2006.01)

※IPC 分類：

*D21C 3/04* (2006.01)

*D21C 9/10* (2006.01)

*D21C 3/26* (2006.01)

*A61F 13/53* (2006.01)

**【發明名稱】**

使用多階段漂白程序製造牛皮紙漿之方法及由其製得之牛皮紙漿

METHOD FOR MAKING KRAFT PULP USING MULTI-STAGE BLEACHING PROCESS AND KRAFT PULP OBTAINED THEREFROM

**【中文】**

本發明係關於一種具有高羰基含量之紙漿纖維，其可改良抗微生物性、抗黃化性及吸收性。本發明亦描述製造該牛皮紙漿纖維之方法及由此製得的產品。

**【英文】**

**A pulp fiber with an enhanced carbonyl content resulting in improved antimicrobial, anti-yellowing and absorptive properties. Methods for making the kraft pulp fiber and products made from it are also described.**

**【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

## 申請專利範圍

1. 一種製造牛皮紙漿之方法，其包括：
  - 消解纖維素牛皮紙漿並使其氧去木質化；及
  - 利用多階段漂白程序漂白該纖維素牛皮紙漿；
  - 其中該多階段漂白程序係為五階段漂白程序；
  - 其中在該漂白程序之第二階段期間於酸性條件下用過氧化物及觸媒使該纖維素牛皮紙漿氧化；
  - 其中在該漂白程序之第四階段期間於酸性條件下用過氧化物及觸媒使該纖維素牛皮紙漿氧化；及
  - 其中該觸媒及過氧化物用量的選擇使該漂白程序之第二階段期間的氧化較該漂白程序之第四階段期間的氧化弱，或使該漂白程序之第二階段期間的氧化較該漂白程序之第四階段期間的氧化強。
2. 如請求項1之方法，其中該纖維素牛皮紙漿係南洋杉纖維。
3. 如請求項1之方法，其中在該第二階段及該第四階段期間之該觸媒各係選自銅及鐵中之至少一者，且該第二階段及該第四階段期間之pH各自係在約2至約6之範圍內。
4. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該漂白程序之第二階段期間的氧化較該漂白程序之第四階段期間的氧化弱。
5. 如請求項1至3中任一項之方法，其中該漂白程序之第二階段期間的氧化較該漂白程序之第四階段期間的氧化強。
6. 如請求項4之方法，其中該第二階段期間的觸媒係鐵，其用量為25 ppm Fe<sup>2+</sup>至150 ppm Fe<sup>2+</sup>，及該第二階段期間的過氧化物係過氧化氫，其用量為0.5%至1.5%(基於紙漿計)；以及該第四階段期間的觸媒係鐵，其用量為100 ppm Fe<sup>2+</sup>至200 ppm Fe<sup>2+</sup>，及該第

四階段期間的過氧化物係過氧化氫，其用量為0.1%至約2.5%(基於紙漿計)。

7. 如請求項5之方法，其中該第二階段期間的觸媒係鐵，其用量為100 ppm  $\text{Fe}^{2+}$ 至200 ppm  $\text{Fe}^{2+}$ ，及該第二階段期間的過氧化物係過氧化氫，其用量為0.1%至2.5%(基於紙漿計)；以及該第四階段期間的觸媒係鐵，其用量為25 ppm  $\text{Fe}^{2+}$ 至150 ppm  $\text{Fe}^{2+}$ ，及該第四階段期間的過氧化物係過氧化氫，其用量為0.5%至約1.5%(基於紙漿計)。
8. 一種具有改良羰基含量之軟木牛皮紙漿，其係藉由不包括預水解步驟之方法製得，該方法包括：
  - 消解纖維素牛皮紙漿並使其氧去木質化；及
  - 利用多階段漂白程序漂白該纖維素牛皮紙漿；
  - 其中該多階段漂白程序係為五階段漂白程序；
  - 其中在該漂白程序之第二階段期間於酸性條件下用過氧化物及觸媒使該纖維素牛皮紙漿氧化；
  - 其中在該漂白程序之第四階段期間於酸性條件下用過氧化物及觸媒使該纖維素牛皮紙漿氧化；
  - 其中該觸媒及過氧化物用量的選擇使該漂白程序之第二階段期間的氧化較該漂白程序之第四階段期間的氧化弱，或使該漂白程序之第二階段期間的氧化較該漂白程序之第四階段期間的氧化強。
9. 如請求項8之軟木牛皮紙漿，其中在該第二階段及該第四階段期間之該觸媒各係鐵，其用量為25 ppm  $\text{Fe}^{2+}$ 至200 ppm  $\text{Fe}^{2+}$ ，且在該第二階段及該第四階段期間之該過氧化物各係過氧化氫，其用量為0.5%至約2.0%(基於紙漿計)。
10. 如請求項8或9之軟木牛皮紙漿，其中該第二階段及該第四階段

之pH各自係在約2至約6之範圍內。

11. 如請求項8或9之軟木牛皮紙漿，其中該牛皮紙漿呈現以下特性：

醛含量為至少6 meq/100 g，銅值為至少5，羧基含量為至少5 meq/100 g，且黏度為2 mPa·s至6 mPa·s。
12. 如請求項11之軟木牛皮紙漿，其中該牛皮紙漿包括軟木纖維，且其中平均纖維長度為至少約2.0 mm。
13. 如請求項11之軟木牛皮紙漿，其中該羧基含量係至少6 meq/100 g。
14. 如請求項11之軟木牛皮紙漿，其中該牛皮紙漿具有抗微生物性質。