

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97151052

※申請日期：97年12月26日

※IPC分類：

C08B 1/08, (2006.01)
11/00 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 鹼化纖維素及水溶性纖維素醚的製造方法

(英) Methods for preparing alkali cellulose and water-soluble cellulose ether

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川 千尋

(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 成田 光男

(英) NARITA, MITSUO

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/12/27 ; 2007-337084 有主張優先權

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97151052

※申請日期：97年12月26日

※IPC分類：

C08B 1/08, (2006.01)
11/00 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 鹼化纖維素及水溶性纖維素醚的製造方法

(英) Methods for preparing alkali cellulose and water-soluble cellulose ether

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 信越化學工業股份有限公司

(英) SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中) 1. 金川 千尋

(英) 1. KANAGAWA, CHIHIRO

地址：(中) 日本國東京都千代田區大手町二丁目六番一號

(英) 6-1, Otemachi 2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 成田 光男

(英) NARITA, MITSUO

國籍：(中) 日本

(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2007/12/27 ; 2007-337084 有主張優先權

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種未溶解纖維成分少之鹼化纖維素及水溶性纖維素醚的製造方法。

【先前技術】

水溶性纖維素醚係於分子內具有結晶性部分與非結晶部分之纖維素使醚化劑作用而使結晶性部分形成非結晶之狀態，而使如此之纖維素醚形成水溶性者。纖維素之結晶性係藉纖維素分子之骨架構造顯現之分子內羥基間的氫鍵所產生之處很多，此氫鍵很牢固，故在水中妨礙與水分子之水和，成為使纖維素為水不溶性之原因。纖維素醚之製造中係以 NaOH 等之鹼性水溶液使纖維素形成鹼化纖維素而崩解結晶性，使醚化劑反應而使纖維素之羥基以醚化劑取代而形成纖維素醚，但，此鹼化纖維素亦非結晶性完全地消失，提高醚取代度而使纖維素之羥基全部進行取代，係工業上變成很難者。因此，所市售之纖維素醚為水溶性，但部分地於水中係存在不溶解之部分，此水不溶部分係亦有時具有超過 1000 μ m 之原料纖維素的紙漿之纖維的規模。

水溶性纖維素醚若溶解於水中，成為增黏狀態，故可使用於透明之洗髮精及潤濕精、整髮料、眼藥、隱形眼鏡清洗劑等之增黏劑。例如，水溶性纖維素醚之甲基纖維素或羥基丙基纖維素等係於分子內存在親水基或疏水基以顯

示界面活性，可使用來作為氯化乙烯或偏氯乙烯之懸濁聚合中之懸濁安定劑，亦可使用來作為家庭用之透明磨光劑的原料。在此等之用途中，期望藥品為透明者，故在水溶液中，以分子程度進行溶解而非透明的狀態者，有時於製品產生缺陷部分而透明性差，功能差。纖維素醚之水溶液黏度係宜為高黏性者，但高黏性之纖維素醚係相較於低黏性之纖維素醚而未溶解纖維成分變多，認為很難得到透明者。

為解決此等之問題點，在專利文獻 1 中係已提示以溫度 5~80℃ 於原料紙漿吸附濃度 15~75 質量%之鹼水溶液，於 10 秒以內進行壓擠而除去過剩的鹼水溶液之步驟重複 2 次的方法以得到鹼化纖維素，使其與醚化劑反應之方法。

在專利文獻 2 中已揭示使氫氧化鈉含浸至二氯甲烷萃取成分為 0.07 質量%以下之紙漿後，進行壓擠而得到鹼化纖維素後進行醚化之方法。

在專利文獻 3 中係粉碎薄片密度 0.4~1.0g/ml 的薄片狀紙漿而形成平均粒徑 1000 μ m 以下之粉末狀，再加入鹼而形成鹼化纖維素，進一步，加入二氯甲烷、氧化丙烯等而反應，得到纖維素醚。

在非專利文獻 1 係已記載使薄片密度 0.47~1.17g/ml 的薄片狀紙漿浸漬於已加入鹼溶液的浴中 0.5~4.5 秒，得到鹼化纖維素之方法。

在專利文獻 4 中係使紙漿浸漬於氫氧化鈉水溶液 2 小

時後進行壓擠。

[專利文獻 1]特公昭 53-12954 號公報

[專利文獻 2]特開平 10-259201 號公報

[專利文獻 3]特開 2001-354701 號公報

[非專利文獻 1]A.W.Anderson and R.W.Swinehart, Tappi
,Vol.39,No 8, 548-553, August, 1956

[專利文獻 4]美國專利第 2102205 號公報

【發明內容】

[發明之揭示]

[發明欲解決之課題]

但，本案發明人等係在專利文獻 1 之方法中係為重複 2 次鹼水溶液之吸附、除去，故第 2 次之吸附、除去時，紙漿易皺折而斷裂，故易引起問題，又，纖維素醚之晶質係並非可滿足者，專利文獻 2 與專利文獻 3 之方法中，因使用粉末狀紙漿，鹼的分布易變成不均，未溶解纖維成分無法得到可滿足者。另外，在非專利文獻 1 之方法中係發現藉短時間之浸漬時間，鹼之分布變成不均一，無法得到可滿足之纖維素醚。又，發現依專利文獻 4 之方法所得到之鹼化纖維素係其氫氧化鈉/纖維素質量比極高達 3.0，因副反應率提高，故不適合於纖維素醚之製造。

本發明係有鑑於上述事情者，目的在於提供形成如此之纖維素醚的水溶液，為透明且水不溶性部分少之纖維素醚的製造方法。

[用以解決課題之手段]

本發明人等係為解決上述課題，專心研究之結果，發現使特定之薄片密度的薄片狀紙漿或松樹作為原料之薄片狀紙漿直接形成薄片狀或切片形態後，與過剩之鹼金屬氫氧化物接觸特定之溫度及時間，其後，除去過剩之鹼金屬氫氧化物所得到的鹼化纖維素作為原料，俾可製造透明且水不溶性部分少之纖維素醚的製造方法，終完成本發明。

本發明係具體地提供一種鹼化纖維素之製造方法，其係包含如下步驟：使薄片密度 0.60g/ml 以下之薄片狀紙漿或松樹作為原料之薄片狀紙漿直接形成薄片狀或切片狀，以 $5\sim 70^\circ\text{C}$ 與鹼金屬氫氧化物溶液接觸 $10\sim 600$ 秒鐘，得到鹼化纖維素反應混合物之接觸步驟；與使上述反應混合物脫液之脫液步驟；其提供：

選擇使用於上述接觸步驟之鹼金屬氫氧化物溶液的量，使得於上述脫液步驟所得到之鹼化纖維素，係以對該鹼化纖維素使用中和滴定法所得到之鹼金屬氫氧化物成分的質量與上述紙漿中之固體成分的質量之比（鹼金屬氫氧化物成分/紙漿中之固體成分）具有 $0.3\sim 1.5$ 之方式。又。本發明係提供一種水溶性纖維素醚的製造方法，其為含有於此鹼化纖維素中使醚化劑反應者。

[發明之效果]

若依本發明，溶解於水時，可製造透明且水不溶性部

分少之纖維素醚。

[用以實施發明之最佳形態]

以下，更詳細地說明本發明。

在本發明所使用的薄片狀紙漿係木材紙漿、棉短絨紙漿。為得到未溶解纖維成分少之纖維素醚，尤宜為源自木材之紙漿。木材之種類係可使用松樹、杉樹、鐵杉等之針葉樹及油加利、楓等之闊葉樹。其中尤佳者係以松樹作為原料之紙漿。所謂松樹係屬於松屬之植物。為使用濕地松、厚皮刺果松、長葉松、短葉松等之南方黃松群、濱海松等之松屬的木材作為原料之紙漿。纖維之平均長度宜為 2~4mm，纖維之平均寬宜為 30~50mm，平均之細胞膜的厚度宜為 3~5mm。

在本發明所使用的薄片狀紙漿係薄片密度為 0.60g/ml 以下，宜為 0.55g/ml 以下。若密度大於此，未溶解纖維成分少之纖維素醚的製造變困難。有關密度之下限係若為可取到，亦即工業上可得到者，無特別限定，但一般為 0.30g/ml 以上。但，使用松樹作為原料之薄片狀紙漿時，無薄片密度之限制。

又，薄片狀紙漿之薄片密度係單一薄片的每單位容積的質量，可以記載於國際規格 ISO 534：1988、ISO 536：1995 之方法測定。

首先，依據 ISO 536：1995，測定坪量。例如，以 23℃、50%之相對濕度放置 4 小時，測定已調濕之約 30cm²

的試驗片 20 片的質量，依表示於以下來計算坪量，進行平均。

$$G=(M/A)\times 10000$$

G 係各別之試驗片的坪量 (g/m^2)，M 為各別之試驗片的質量 (g)、A 為各別之試驗片的面積 (cm^2)。

然後，依據 ISO 534 : 1988，測定厚度。例如，使測微計置於防振性之水平面上，將試驗片置入於測微計加壓面之間，以 3mm/s 以下之速度操作可動加壓面，確認於加壓面間保持試驗片，讀取安定後之值，測定厚度。厚度係以各試驗片測定 2 處，合計測定 40 處。密度之計算係依以下進行，平均。

$$D=G/(T\times 1000)$$

D 為密度 (g/cm^3)，G 為坪量 (g/m^2)，T 為厚度 (mm)。

在本發明所使用之薄片狀紙漿係可使用厚度宜為 0.1~5mm，更宜為 1.0~2.0mm 者。若厚於此，有時壓擠非常困難。若薄於此，浸漬中，壓擠中薄片易破裂等，有時很難處理。 α -纖維素成分宜為 90 質量%以上。若低於此，有時鹼吸收速度降低。

又，薄片狀紙漿之二氯甲烷萃取成分係宜為 0.10 質量%以下，更宜為 0.05 質量%以下。若高於此，有時無法

得到未溶解纖維成分少之纖維素醚。

二氯甲烷萃取成分係可以紙漿關係團體規格 TAPPI T204 記載之方法測定。例如依據 TAPPI T204，於附有 Soxhlet 之萃取燒瓶置入二氯甲烷 150ml 與約 10g 之紙漿，以溶劑至少於 1 小時回流 6 次之沸騰速度的方式，調整加熱溫度，花 4~5 小時，進行至少 24 循環之萃取。萃取後，從萃取裝置卸下燒瓶，蒸發至燒瓶中之萃取液成爲 20~25ml。然後，以少量之溶劑洗淨萃取物而移至秤量皿，置入乾燥機，以 $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 乾燥 1 小時，其後，於乾燥器中進行冷卻，以 0.1mg 之精度進行秤量而求出「萃取物之絕乾質量」。亦測定只使用溶劑之空白組(blank)而求出「空白組殘渣之絕乾質量」，進行萃取物之質量修正。依下式，求出萃取物之含量。

$$\text{萃取物之含量 (\%)} = (\text{萃取物之絕乾質量} - \text{空白組殘渣之絕乾質量}) / \text{紙漿絕乾質量} \times 100$$

「紙漿之絕乾質量」係紙漿移至秤量皿，置入乾燥機，以 $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 乾燥 4 小時，其後，於乾燥器中進行冷卻，以 0.1mg 之精度進行秤量而求出。

紙漿之固有黏度係紙漿關係團體規格 SCAN-CM 15：99 之測定法中，較佳係可使用 300ml/g 以上，更宜使用 1000ml/g 以上者。高黏度之纖維素醚係若以習知之方法進行製造，未溶解纖維成分變成極多。尤佳係 1300ml/g

以上。固有黏度之上限為一般可容易得到之範圍，一般為 2100ml/g。

例如，於紙漿試料(所供給之量係於後面所得到之「 \square 」c 成為 3.0 ± 0.1 之量)加入蒸餾水 25ml，進一步加入銅線數片，進行栓塞而振動至紙漿完全崩解，其次，加入銅乙二胺溶液 25.0ml，排除空氣後，進行密栓。將試料溶液及毛細管型黏度計調整至 25.0°C ，使試料溶液導入於黏度計中，測定流出時間 t_n ，依如下之式計算黏度比 \square_{rel} 。

$$\square_{rel} = h \times t_n$$

此處， h 係使用修正用黏度計、試料測定用黏度計及甘油溶液所求出之黏度計常數。

以 SCAN-CM15:99 記載之數表從 \square_{rel} 讀取 $[\square]_c$ 。另外計算試料之濃度 c (絕乾紙漿濃度)g/ml， $[\square]_c$ 除以 c 所得到之值為固有黏度 $[\square]$ ml/g。

纖維素醚之製造方法係例如記載於專利文獻 1，尤宜紙漿係以薄片狀或切片狀之形態浸漬於過剩之鹼金屬氫氧化物的溶液後，進行壓擠而除去多餘之鹼金屬氫氧化物溶液以製造鹼化纖維素，再加入醚化劑而反應，得到纖維素醚之方法。不浸漬於過剩之鹼金屬氫氧化物的溶液中所製造之鹼化纖維素作為原料，很難製造未溶解纖維成分少之纖維素醚。

在本發明所使用之切片狀紙漿係可藉由裁切薄片狀紙

漿來得到，為具有切片狀之形態的紙漿。切片狀紙漿之製造方法無限定，但分條切割機之外，可利用已知之裁切裝置。所使用之裁切裝置係可連續地處理者，在投資成本上較有利。

切片之形狀一般一邊宜為 2~100mm，更宜為 3~50mm。若小於 2mm，纖維素纖維受到損傷，於纖維內部很難浸入鹼金屬氫氧化物溶液，有時無法得到均質之鹼化纖維素。反之，若大於 100mm，有時處理尤其於浸漬裝置之投入，裝置內部之輸送，於分離機之投入乃很困難。

在本發明中，使薄片狀紙漿直接形成薄片狀或切片狀態之後，與過剩之鹼金屬氫氧化物接觸，然後，除去剩餘之鹼金屬氫氧化物。例如，可使用藉由浸漬於過剩之鹼金屬氫氧化物的溶液之後，進行脫液，以除去多餘之鹼金屬氫氧化物溶液之方法。此方法係使薄片狀紙漿浸漬於裝有鹼金屬氫氧化物溶液之浴中之後，以輓等其他之裝置進行加壓壓擠之方法，或使薄片狀紙漿浸漬於裝有鹼金屬氫氧化物溶液之浴中之後，藉離心分離或其他之機械方法進行壓擠之方法。此處，過剩之鹼金屬氫氧化物係較最終供給至醚化反應之鹼化纖維素中的鹼金屬氫氧化物溶液與纖維素之質量比還多的鹼金屬氫氧化物，宜使鹼金屬氫氧化物溶液與紙漿中之固體成分的質量比(鹼金屬氫氧化物溶液/紙漿中之固體成分)為 3~5000，更宜為 10~200，最宜為 20~60 之值。若少於此，有時鹼金屬氫氧化物與紙漿之均一接觸很困難。上限係無特別規定，但若鹼金屬氫氧化物

溶液之量太多，設備過大，故依經濟上來決定，一般為 5000 左右。

又，不為鹼金屬氫氧化物，而使用鹼金屬氫氧化物溶液之質量係物理上紙漿無不均，而接觸於鹼金屬氫氧化物溶液(浸漬)乃很重要，為避免鹼金屬氫氧化物溶液太少而未接觸(未潤濕)之紙漿存在的狀況。

所使用之鹼金屬氫氧化物溶液係只要成為鹼化纖維素即可，並無限定，但從經濟上理由，較佳係選自氫氧化鈉或氫氧化鉀之水溶液。其濃度為 23~60 質量%，尤宜為 35~55 質量%。鹼金屬氫氧化物溶液係宜為水溶液，但亦可為乙醇等之醇溶液或水溶性醇與水之混合溶液。

接觸之溫度係宜為 5~70℃，更宜為 15~60℃。不足 5℃時係因鹼金屬氫氧化物溶液變成高黏性，紙漿吸收之速度變慢，有時生產性不佳。若超過 70℃，鹼金屬氫氧化物溶液之黏性低，故紙漿吸收之速度變快，有時鹼化纖維素之組成的參差不齊變大，有時品質上不佳。

使紙漿與過剩之鹼金屬氫氧化物接觸的時間係 10~600 秒，宜為 15~120 秒。若不足 10 秒，有時鹼化纖維素之組成的參差不齊變大，品質上不佳。若超過 600 秒，紙漿之鹼金屬氫氧化物吸收量變成過大，無法得到所希望組成之鹼化纖維素。

若依本發明，於脫液步驟所得到之鹼化纖維素使用中和滴定法所得到之鹼金屬氫氧化物成分的質量與上述紙漿中之固體成分之質量比(鹼金屬氫氧化物成分/紙漿中之固

體成分)爲 0.3~1.5，宜爲 0.65~1.30，更宜爲 0.90~1.30 之範圍，選擇於接觸步驟所使用之鹼金屬氫氧化物溶液的量。

起始原料之紙漿係一般由纖維素與水所構成，故紙漿中之固體成分爲纖維素。上述質量比爲 0.3~1.5 之情形，所得到之纖維素醚的透明性變高。

又，紙漿中之固體成分係主成分之纖維素之外，含有半纖維素、木質素、樹脂成分等之有機物、Si 成分、Fe 成分等之無機物。

有關於脫液步驟所得到之鹼化纖維素，鹼金屬氫氧化物成分/紙漿中之固體成分係使用以下所示之中和滴定法而求得。

測定於脫液步驟所得到之鹼化纖維素之塊體全量的質量。採取於脫液步驟所得到之鹼化纖維素之塊體 4.00g，藉中和滴定，求出塊體中之鹼金屬氫氧化物質量%(0.5mol/升， H_2SO_4 、指示劑：酚酞)。以同樣之方法進行空白試驗。

鹼金屬氫氧化物質量% = 當量係數 \times (H_2SO_4 滴下量 ml - 空白試驗之 H_2SO_4 滴下量 ml)。

又，上式係使氫氧化鈉之分子量爲 40。

若可以上述鹼金屬氫氧化物質量%算出，可算出於脫液步驟所得到之鹼化纖維素之塊體全量中之「鹼金屬氫氧

化物成分」。

「紙漿中之固體成分」例如採取紙漿約 2g，求出以 105℃ 乾燥 4 小時後之質量，於所採取之質量佔有的比率(質量%)而算出。

於脫液步驟所得到之鹼化纖維素中的鹼金屬氫氧化物成分/紙漿中之固體成分的質量比，如以下所示般，係近似於脫液步驟所得到之鹼化纖維素中的鹼金屬氫氧化物成分/狹義之鹼化纖維素成分的質量比。

使用所得到之塊體中的鹼金屬氫氧化物質量%，依下式，可求出鹼金屬氫氧化物成分/狹義之鹼化纖維素成分。

$$\begin{aligned} & (\text{鹼金屬氫氧化物之質量}) / (\text{狹義之鹼化纖維素成分的質量}) \\ & = (\text{鹼金屬氫氧化物質量}\%) \div [\{ (100 - (\text{鹼金屬氫氧化物質} \\ & \quad \text{量}\%)) / (B/100) \} \times (S/100)] \end{aligned}$$

此處，B 係所使用之鹼金屬氫氧化物溶液的濃度(質量%)，S 為紙漿中之固體成分的濃度(質量%)。式中， $100 - (\text{鹼金屬氫氧化物質量}\%) / (B/100)$ 係塊體中之鹼金屬氫氧化物溶液以外的質量%，但於此中係與紙漿中之固體成分的質量%相同之比率，狹義之鹼化纖維素存在而乘上 $S/100$ 作為鹼化纖維素之質量%者。

狹義之鹼化纖維素係較含有於脫液步驟所得到之鹼金屬氫氧化物的鹼化纖維素更狹窄的概念，意指除了鹼金屬

氫氧化物溶液之鹼化纖維素本身。

所得到之鹼化纖維素係裁切成適用的大小例如切片狀而供給至醚化反應裝置中。醚化反應裝置係宜一邊使鹼化纖維素藉機械性力量破碎至切片狀的形態消失，一邊進行醚化反應者。因此，宜於內部具有攪拌機構者，可舉例 Plow-Shaped 型切斷機葉片式混合機為例。又，亦可使鹼化纖維素投入於醚化反應機之前，以於另一內部具有攪拌機構之裝置，或切刀研磨機等之破碎裝置預先進行破碎。

紙漿與鹼金屬氫氧化物接觸之後，進行均一化及微胞化反應，進行熟成，但在短時間熟成不充分，再進行醚化所得到之纖維素醚的未溶解纖維成分會增加。因此，與醚化劑反應之鹼化纖維素之際，紙漿與過剩之鹼金屬氢氧化物的接觸後之經過時間為 60 分鐘以下者之比率宜為 50 質量%以下，更宜為 30 質量%以下。60 分以下者之比率多於此之鹼化纖維素係熟成不充分者的比率變高，有時纖維素醚之未溶解纖維成分會增加。

以所得到之鹼化纖維素作為起始原料所得到之纖維素醚，係可舉例如水溶性之甲基纖維素(MC)等的烷基纖維素、羥基丙基纖維素(HPC)、羥乙基纖維素(HEC)等之羥基烷基纖維素、羥丙基甲基纖維素(HPMC)、羥乙基甲基纖維素(HEMC)、羥乙基乙基纖維素(HEEC)等之羥基烷基纖維素、羧甲基纖維素、羧甲基纖維素鈉(CMC - Na)等。

烷基纖維素係可舉例如甲氧基(DS)為 1.0~2.2 的甲基纖維素、乙氧基(DS)為 2.0~2.6 的乙基纖維素等。

羥基烷基纖維素可舉例如羥基乙氧基 (MS) 爲 0.05~3.0 之羥乙基纖維素、羥基丙氧基 (MS) 爲 0.05~3.3 之羥丙基纖維素等。

羥基烷基烷基纖維素之例可舉例如甲氧基 (DS) 爲 1.0~2.2、羥乙氧基 (MS) 爲 0.1~0.6 之羥乙基甲基纖維素、甲氧基 (DS) 爲 1.0~2.2、羥基丙氧基 (MS) 爲 0.1~0.6 之羥丙基甲基纖維素、乙氧基 (DS) 爲 1.0~2.2、羥乙氧基 (MS) 爲 0.1~0.6 之羥乙基乙基纖維素等。

又，可舉例如羧基甲氧基 (DS) 爲 0.2~2.0 之羧基甲基纖維素等。

又，一般於烷基取代中係使用 DS，於羥烷基取代係使用 MS，爲分別結合於葡萄糖單元之醚化劑的平均莫耳數，從使用日本藥局方之測定方法所測定的結果可算出。

醚化劑可舉例如氯化甲烷、氯化乙烷等之鹵化烷基、環氧乙烷、環氧丙烷等之烷撐基氧化物、單氯酯酸等。

纖維素醚之 2 質量%水溶液的 20℃ 中之黏度宜爲 2~200000 mPa·s，更宜爲 50~100000 mPa·s。

取代度不足，或未進行均一之取代所製造的纖維素醚係欲溶解於水時，殘存許多約 16~200 μ m 的大小之未溶解纖維狀物。此未溶解纖維狀物之數目係以此纖維素醚成爲 0.1 質量%水溶液之方式於 25℃ 之恆溫槽內溶解於 Coulter 顆粒計數器用電解質水溶液 ISOTON II (Coulter 公司製)，使用徑 400 μ m 之口管而藉 Coulter 公司製之 Coulter 顆粒計數器 TA II 型或 multisizer 機測定存在於此

溶液 2ml 中之 16 μ m 以上 200 μ m 以下之未溶解纖維數。如此做法所測定之未溶解纖維數為 100 個以下者優。更佳係 60 個以下。又，因未溶解纖維數少，故無法測定時，係適宜以高濃度溶液測定，成為 0.1 質量%換算數值而測定。

又，本發明之水溶性纖維素醚的 30℃ 中之 2 質量%水溶液的透光度係使用光電比色計 PC-50 型、格室長 20mm，可見光線而測定時，宜為 96% 以上，尤宜為 97% 以上。

本發明之纖維素醚係因提高溶解性，藉 JIS Z8801 所規定之標準篩的 100 號(網目 150 μ m)以關西金網公司製 429 型 Ro-Tap 篩振動機，使纖維素醚粉 100g 以振動數 200 次/分、打數 156 次/分、振動寬 50mm 之條件振動 30 分鐘後，宜使用篩上之殘留物為 25 質量%以下者。

【實施方式】

[實施例]

以下，藉實施例及比較例進一步詳細說明本發明，但本發明係不限定於此等之實施例。

[實施例 1]

源自松樹(濱海松)、固有黏度 1300ml/g、薄片之密度為 0.60g/ml、二氯甲烷萃取成分 0.10 質量%之薄片狀紙漿 A 浸漬於 50℃ 之 49 質量%NaOH 水溶液 12 秒後，進行沖

壓，除去剩餘 49 質量% NaOH 水溶液，得到鹼化纖維素。浸漬步驟之 49 質量% NaOH 水溶液/紙漿中之固體成分質量比為 100。所得到之鹼化纖維素的 NaOH 成分/紙漿中之固體成分質量比為 1.25。

將所得到之鹼化纖維素 20kg 饋入於內部攪拌型耐壓反應器，抽真空後，加入氯化甲烷 11kg、環氧丙烷 2.7kg 而一邊進行破碎，一邊反應，經過洗淨、乾燥、粉碎而得到羥丙基甲基纖維素。在開始加入氯化甲烷、環氧丙烷之時點，鹼化纖維素之中，紙漿與過剩之鹼的接觸後之經過時間為 60 分以下者之比率為 45 質量%。

所得到之羥丙基甲基纖維素的取代度係甲氧基(DS)為 1.90，羥丙氧基(MS)為 0.24，在 2 質量%水溶液的 20℃ 中之黏度為 28000 mPa·s。2 質量%水溶液之 30℃ 的透光度為使用光電比色計 PC-50 型，格室長 20mm、可見光線而測定，為 98.0%。又，16 μ m 以上 200 μ m 以下之未溶解纖維數為 80 個。結果表示於表 1 中。

[實施例 2]

在開始加入氯化甲烷、環氧丙烷之時點，鹼化纖維素之中，紙漿與過剩之鹼的接觸後之經過時間為 60 分以下者之比率為 55 質量%以外，其餘係與實施例 1 同樣地實施。所得到之羥丙基甲基纖維素的取代度係甲氧基(DS)為 1.90，羥丙氧基(MS)為 0.24。評估結果表示於表 1 中。

[實施例 3]

使用無破碎功能之自轉式反應器以外，其餘係與實施例 1 同樣地實施。所得到之羥丙基甲基纖維素的取代度係甲氧基 (DS) 為 1.90，羥丙氧基 (MS) 為 0.24。評估結果表示於表 1 中。

[實施例 4]

除使用源自松樹(濱海松)且固有黏度 1300ml/g、薄片之密度為 0.60g/ml、二氯甲烷萃取成分 0.12 質量%之薄片狀紙漿 B 浸漬以外，其餘係與實施例 1 同樣地實施。所得到之羥丙基甲基纖維素的取代度係甲氧基 (DS) 為 1.90，羥丙氧基 (MS) 為 0.24。評估結果表示於表 1 中。

[實施例 5]

除使用源自松樹(濱海松)且固有黏度 1300ml/g、薄片之密度為 0.55g/ml、二氯甲烷萃取成分 0.05 質量%之薄片狀紙漿 C，浸漬於 15°C 之 49 質量%NaOH 水溶液 600 秒以外，其餘係以與實施例 1 同樣之方法得到鹼化纖維素。所得到之鹼化纖維素的 NaOH 成分/紙漿中之固體成分質量比為 1.25。所得到之鹼化纖維素為原料，以與實施例 1 同樣之方法得到羥丙基甲基纖維素。

所得到之羥丙基甲基纖維素的取代度係甲氧基 (DS) 為 1.90，羥丙氧基 (MS) 為 0.24。評估結果表示於表 1 中。

[實施例 6]

除使用源自松樹(濱海松)且固有黏度 1300ml/g、薄片之密度為 0.50g/ml、二氯甲烷萃取成分 0.05 質量%之薄片狀紙漿 D，浸漬於 35℃ 之 49 質量%NaOH 水溶液 40 秒以外，其餘係以與實施例 1 同樣之方法得到鹼化纖維素。所得到之鹼化纖維素的 NaOH 成分/紙漿中之固體成分質量比為 1.25。所得到之鹼化纖維素為原料，以與實施例 1 同樣之方法得到羥丙基甲基纖維素。

所得到之羥丙基甲基纖維素的取代度係甲氧基(DS)為 1.90，羥丙氧基(MS)為 0.24。評估結果表示於表 1 中。

[實施例 7]

使源自松樹(濱海松)且固有黏度 1300ml/g、薄片之密度為 0.50g/ml、二氯甲烷萃取成分 0.05 質量%之薄片狀紙漿 D 形成 10mm² 之切片形態。使切片形態之紙漿浸漬於 35℃ 之 49 質量%NaOH 水溶液 30 秒之後，使用離心效果 500 之旋轉桶體進行壓擠以除去剩餘 49 質量% NaOH 水溶液，得到鹼化纖維素。浸漬步驟之 49 質量% NaOH 水溶液/紙漿中之固體成分質量比為 15。

所得到之鹼化纖維素的 NaOH 成分/紙漿中之固體成分質量比為 1.25。所得到之鹼化纖維素為原料，以與實施例 1 同樣之方法得到羥丙基甲基纖維素。所得到之羥丙基甲基纖維素的取代度係甲氧基(DS)為 1.90，羥丙氧基(MS)為 0.24。評估結果表示於表 1 中。

[實施例 8]

除使用源自杉樹且固有黏度 1300ml/g、薄片之密度為 0.50g/ml、二氯甲烷萃取成分 0.05 質量%之薄片狀紙漿 E 以外，其餘係以與實施例 7 同樣之方法得到羥丙基甲基纖維素。所得到之羥丙基甲基纖維素的取代度係甲氧基 (DS) 為 1.90，羥丙氧基 (MS) 為 0.24。評估結果表示於表 1 中。

[實施例 9]

除使用源自松樹(濱海松)且固有黏度 400ml/g、薄片之密度為 0.50g/ml、二氯甲烷萃取成分 0.05 質量%之薄片狀紙漿 F 以外，其餘係以與實施例 7 同樣之方法得到羥丙基甲基纖維素。所得到之羥丙基甲基纖維素的取代度係甲氧基 (DS) 為 1.90，羥丙氧基 (MS) 為 0.24。評估結果表示於表 1 中。

[實施例 10]

除使用源自松樹(濱海松)且固有黏度 1000ml/g、薄片之密度為 0.50g/ml、二氯甲烷萃取成分 0.05 質量%之薄片狀紙漿 G 以外，其餘係以與實施例 7 同樣之方法得到羥丙基甲基纖維素。所得到之羥丙基甲基纖維素的取代度係甲氧基 (DS) 為 1.90，羥丙氧基 (MS) 為 0.24。評估結果表示於表 1 中。

[實施例 11]

除使用源自松樹(濱海松)且固有黏度 2000ml/g、薄片之密度為 0.50g/ml、二氯甲烷萃取成分 0.05 質量%之薄片狀紙漿 H 以外，其餘係以與實施例 7 同樣之方法得到羥丙基甲基纖維素。所得到之羥丙基甲基纖維素的取代度係甲氧基(DS)為 1.90，羥丙氧基(MS)為 0.24。評估結果表示於表 1 中。

[比較例 1]

除使用源自松樹(濱海松)且固有黏度 1300ml/g、薄片之密度為 0.62g/ml、二氯甲烷萃取成分 0.04 質量%之薄片狀紙漿 I 以外，其餘係以與實施例 1 同樣之方法得到鹼化纖維素。所得到之鹼化纖維素的 NaOH 成分/紙漿中之固體成分質量比為 1.25。所得到之鹼化纖維素為原料，以與實施例 1 同樣之方法得到羥丙基甲基纖維素。

所得到之羥丙基甲基纖維素的取代度係甲氧基(DS)為 1.90，羥丙氧基(MS)為 0.24。評估結果表示於表 1 中。

[比較例 2]

除使用源自松樹(濱海松)且固有黏度 1300ml/g、薄片之密度為 0.50g/ml、二氯甲烷萃取成分 0.05 質量%之薄片狀紙漿 D 浸漬於 55℃ 之 49 質量%NaOH 水溶液 8 秒後，進行沖壓，除去剩餘 49 質量% NaOH 水溶液，得到鹼化

纖維素。所得到之鹼化纖維素的 NaOH 成分/紙漿中之固體成分質量比為 1.25。所得到之鹼化纖維素為原料，以與實施例 1 同樣之方法得到羥丙基甲基纖維素。

所得到之羥丙基甲基纖維素的取代度係甲氧基(DS)為 1.90，羥丙氧基(MS)為 0.24。評估結果表示於表 1 中。

[比較例 3]

使源自松樹(濱海松)且固有黏度 1300ml/g、薄片之密度為 0.50g/ml、二氯甲烷萃取成分 0.05 質量%之薄片狀紙漿 D 以切刀研磨機進行粉碎，得到平均粒徑 200 μ m 之粉末狀紙漿。所得到之粉末狀紙漿浸漬於 35 $^{\circ}$ C 之 49 質量%NaOH 水溶液 30 秒之後，使用離心效果 500 的旋轉桶體進行壓擠以除去剩餘 49 質量%NaOH 水溶液，得到鹼化纖維素。浸漬步驟之 49 質量% NaOH 水溶液/紙漿中之固體成分質量比為 15。所得到之鹼化纖維素的 NaOH 成分/紙漿中之固體成分質量比為 1.25。所得到之鹼化纖維素為原料，以與實施例 1 同樣之方法得到羥丙基甲基纖維素。

所得到之羥丙基甲基纖維素的取代度係甲氧基(DS)為 1.90，羥丙氧基(MS)為 0.24。評估結果表示於表 1 中。

[比較例 4]

使源自松樹(濱海松)且固有黏度 1300ml/g、薄片之密度為 0.50g/ml、二氯甲烷萃取成分 0.05 質量%之薄片狀紙漿 D 以切刀研磨機進行粉碎，得到平均粒徑 200 μ m 之粉

末狀紙漿。所得到之粉末狀紙漿形成無水分而使 8.0kg 饋入於內部攪拌型耐壓反應器中，抽真空後，使 40℃ 之 49 質量% NaOH 20.4kg 在攪拌下進行噴出而製造 NaOH 成分 / 紙漿中之固體成分質量比為 1.25 的鹼化纖維素，繼而加入氯化甲烷 11kg、環氧丙烷 2.7kg 而反應，經過洗淨、乾燥、粉碎而得到羥丙基甲基纖維素。

所得到之羥丙基甲基纖維素的取代度係甲氧基 (DS) 為 1.90，羥丙氧基 (MS) 為 0.24。評估結果表示於表 1 中。

[表 1]

	紙漿						浸漬		接觸後60分 以下之比率 (%)	反應時 有無破 碎	2質量%水 溶液黏度 (mPa·s)	透光 度 (%)	未溶解 纖維成 分
	種類	種類	黏度	形狀	薄片 密度 (g/ml)	CH ₂ Cl ₂ 萃取成分 (%)	溫度 (°C)	時間 (秒)					
實施 例1	A	松樹	1300	薄片	0.60	0.10	50	12	45	有	28000	98.0	80
實施 例2	A	松樹	1300	薄片	0.60	0.10	50	12	55	有	28500	97.0	88
實施 例3	A	松樹	1300	薄片	0.60	0.10	50	12	45	無	28000	97.0	87
實施 例4	B	松樹	1300	薄片	0.60	0.12	50	12	45	有	27500	97.0	90
實施 例5	C	松樹	1300	薄片	0.55	0.05	15	600	45	有	28500	98.5	60
實施 例6	D	松樹	1300	薄片	0.50	0.05	35	40	45	有	28100	98.5	55
實施 例7	D	松樹	1300	切片	0.50	0.05	35	30	45	有	30000	98.5	50
實施 例8	E	杉樹	1300	切片	0.50	0.05	35	30	45	有	29500	97.5	60
實施 例9	F	松樹	400	切片	0.50	0.05	35	30	45	有	350	98.5	52
實施 例10	G	松樹	1000	切片	0.50	0.05	35	30	45	有	8500	98.5	53
實施 例11	H	松樹	2000	切片	0.50	0.05	35	30	45	有	110000	98.5	65
比較 例1	I	松樹	1300	薄片	0.62	0.04	50	12	45	有	28000	94.0	180
比較 例2	D	松樹	1300	薄片	0.50	0.05	55		45	有	28000	94.0	170
比較 例3	D	松樹	1300	粉末	0.50	0.05	35	30	45	-	30000	94.0	200
比較 例4	D	松樹	1300	粉末	0.50	0.05	-	-	-	-	45000	91.0	600

五、中文發明摘要

發明之名稱：鹼化纖維素及水溶性纖維素醚的製造方法

本發明係提供一種透明且水不溶性部分少之纖維素醚之製造方法。

本發明之鹼化纖維素的製造方法，其係包含如下步驟：
：使薄片密度 0.60g/ml 以下之薄片狀紙漿或使以松樹作為原料之薄片狀紙漿直接形成薄片狀或切片狀，以 $5\sim 70^\circ\text{C}$ 與鹼金屬氫氧化物溶液接觸 $10\sim 600$ 秒鐘，得到鹼化纖維素反應混合物之接觸步驟；與使上述反應混合物脫液之脫液步驟；其提供：

選擇使用於上述接觸步驟之鹼金屬氫氧化物溶液的量，使得於上述脫液步驟所得到之鹼化纖維素，係以對該鹼化纖維素使用中和滴定法所得到之鹼金屬氫氧化物成分的質量與上述紙漿中之固體成分的質量之比（鹼金屬氫氧化物成分/紙漿中之固體成分）具有 $0.3\sim 1.5$ 之方式。又本發明提供含有於此鹼化纖維素中使醚化劑反應之水溶性纖維素醚的製造方法。

六、英文發明摘要

發明之名稱： METHODS FOR PREPARING ALKALI CELLULOSE
AND WATER-SOLUBLE CELLULOSE ETHER

Provided is a method for preparing cellulose ether which is transparent as dissolved in water and has low water-insoluble content. More specifically, provided is a method for preparing alkali cellulose, comprising a contact step of bringing a pulp sheet having a sheet density of 0.60 g/ml or less, or chips into which the pulp sheet has been converted, into contact with an alkali metal hydroxide solution at 5 to 70°C for 10 to 600 seconds to obtain an alkali cellulose reaction mixture, and a drain step of draining the reaction mixture, wherein an amount of the alkali metal hydroxide solution to be used for the contact step is selected so that the alkali cellulose obtained by the drain step has a ratio of a weight of alkali metal hydroxide component determined by neutralization titration of the alkali cellulose to a weight of solid component in the pulp $\{(\text{alkali metal hydroxide component})/(\text{solid component in the pulp})\}$ of 0.3 to 1.5. Also provided is a method for preparing water-soluble cellulose ether, comprising a step of reacting the resulting alkali cellulose with an etherifying agent.

十、申請專利範圍

1. 一種鹼化纖維素之製造方法，其係包含如下步驟：
使薄片密度 0.60g/ml 以下之薄片狀紙漿直接形成薄片狀或切片狀，以 $5\sim 70^\circ\text{C}$ 與鹼金屬氫氧化物溶液接觸 $10\sim 600$ 秒鐘，得到鹼化纖維素反應混合物之接觸步驟；與使上述反應混合物脫液之脫液步驟；其特徵在於：

選擇使用於上述接觸步驟之鹼金屬氫氧化物溶液的量，使得於上述脫液步驟所得到之鹼化纖維素，係以對該鹼化纖維素使用中和滴定法所得到之鹼金屬氫氧化物成分的質量與上述紙漿中之固體成分的質量之比(鹼金屬氫氧化物成分/紙漿中之固體成分)具有 $0.3\sim 1.5$ 之方式。

2. 一種鹼化纖維素之製造方法，其係包含如下步驟：
使以松樹作為原料之薄片狀紙漿直接形成薄片狀或切片狀，以 $5\sim 70^\circ\text{C}$ 與鹼金屬氫氧化物溶液接觸 $10\sim 600$ 秒鐘，得到鹼化纖維素反應混合物之接觸步驟；與使上述反應混合物脫液之脫液步驟；其特徵在於：

被選擇使用於上述接觸步驟之鹼金屬氫氧化物溶液的質量，使得於上述脫液步驟所得到之鹼化纖維素，係以對該鹼化纖維素使用中和滴定法所得到之鹼金屬氫氧化物成分的質量與上述紙漿中之固體成分的質量之比(鹼金屬氫氧化物成分/紙漿中之固體成分)具有 $0.3\sim 1.5$ 之方式。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之鹼化纖維素之製造方法，其中上述薄片狀紙漿具有 0.10 質量%以下之二氯甲烷萃取成分。

4.一種水溶性纖維素醚的製造方法，其特徵為含有以申請專利範圍第 1~3 項中任一項之製造方法所得到之鹼化纖維素中使醚化劑反應者。

5.如申請專利範圍第 4 項之水溶性纖維素醚的製造方法，其中與上述醚化劑反應之鹼化纖維素，含有 50 質量%以下自上述紙漿與上述鹼金屬氫氧化物溶液之接觸後的經過時間為 60 分鐘以下者。

6.如申請專利範圍第 4 或 5 項之水溶性纖維素醚的製造方法，其中與上述醚化劑反應之鹼化纖維素，具有切片形態，且敲碎後或一邊敲碎一邊與該醚化劑反應。

七、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無