

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96121309

※申請日期：96.6.13

※IPC 分類：D71C3/02

一、發明名稱：(中文/英文)

紙漿反應性之增強技術

PULP REACTIVITY ENHANCEMENT

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

莎比製造私人有限公司 / SAPPI MANUFACTURING (PTY) LTD

代表人：(中文/英文)

杜柏 亞蘭 D./TUBB, ALAN DAVID

住居所或營業所地址：(中文/英文)

南非布拉姆方丹·亞姆索夫街 48 號

48 Ameshoff Street, Braamfontein, South Africa

國籍：(中文/英文)

南非 / SOUTH AFRICA

三、發明人：(共 3 人)

姓名：(中文/英文)

1. 摩畢斯 漢茲霍斯特 / MOBIUS, HEINZHORST

2. 衛特曼 德瑞克 A. / WEIGHTMAN, DEREK ANDREW

3. 費雪 哈比爾 K. / FISCHER, HABIL KLAUS

國籍：(中文/英文)

1. 德國 / GERMANY

2. 南非 / SOUTH AFRICA

3. 德國 / GERMANY

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 南非、 2006/06/14、 2006/04915

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明背景

本發明係有關於紙漿反應性之增強技術。

5 【先前技術】

黏膠法至今仍為製造某一群產物，亦稱之為延長纖維素元件，如細絲(rayon)、短纖維、薄膜(玻璃紙)、腸衣等，之最重要技術。其關鍵步驟為形成鈉-纖維素-黃原酸酯，一種纖維素衍生物，使用作為中間產物，將纖維素溶
10 於溶劑中。

衍生化反應之主要粗產物為俗稱之溶解紙漿，傳統上係以亞硫酸鹽或硫酸鹽製程製造，使用不同種類之木材，例如硬木如桉木，與軟木如雲杉或松木。溶解紙漿之特徵為具有多種參數。某些重要參數為：

15 - 結晶程度，描述為纖維素纖維之結晶形與非晶形區域之百分比，一般範圍為60-70%；

- 較高分子量纖維素，稱之為alpha-纖維素，之含量一般大於90%；而較低分子量纖維素，稱之為半纖維素，之含量一般介於2.5與6.5%之間，測定為S18，或於18%燒鹼，
20 溶於水(水性氫氧化鈉)，中之溶解度。

在特定之加工條件下，低等級之溶解紙漿，或俗稱之紙張等級紙漿，可使用作為粗產物。這些紙漿之特徵為具有下列參數：

- 俗稱之alpha-纖維素之含量低於 90%，較佳<89%

- 俗稱之半纖維素(%S18)高於6.5%，較佳>10%。

黏膠法包含下列一般步驟，摘要如下：

- 將空氣乾燥之紙漿，一般具有DP (聚合化之平均程度) 500-700，以及濕氣含量7-8%，浸泡於氫氧化鈉水溶液中，
5 其具有17-19% NaOH，以及漿料稠度為3.5-5.5%纖維素，於40-55°C，傳統遲滯時間>30分鐘。
- 所形成之鈉-纖維素I係以壓縮移出，產生鹼性纖維素(AC)，具有纖維素含量(CiA)為32-35%，以及氫氧化鈉含量(SiA)為14-16.5%。
- 10 - 於40-50°C 老化或預熟化該AC，以將DP值由500-700降至約250-350，藉由氧化或水解。
- AC與二硫化碳(CS₂)之黃原酸酯化會形成鈉-纖維素-黃原酸酯，具有約27-35% CS₂之纖維素。
- 溶解該黃原酸酯於經稀釋之氫氧化鈉水溶液中，以
15 形成一黏膠，添補有纖維素(SiV)約8.0-10.0%，以及氫氧化鈉含量，描述為鹼性比例(AR)約0.55-0.65，與纖維素重量相較。
- 經噴嘴過濾與除氣後，擠出該黏膠添補物至一酸浴中，其中該黏膠凝結並再生形成一延長纖維素元件。在再
20 生過程中，可使用一拉伸步驟，以增進纖維素分子之定位。擠出過程稱之為紡絲(spin)，在纖維製造與薄膜成型製造中。
- 經再生之延長纖維素元件係經清洗，不含不純物，並乾燥。

達到良好紡絲與鑄型用之黏膠添補物之一重要之品質相關問題為，黃原酸酯化時，纖維素-黃原酸酯取代程度(DS)之均一性，橫越AC中不同分子量之纖維素。有三種已知方法可增進DS之平均度：

5 a) 活化該溶解紙漿(例如，藉由電子束照射、經氨水處理或氣爆處理)，以開放紙漿中纖維素纖維之結構，並以此方法增進纖維素分子之取得性，尤其是在高度結晶之區域，以與化學試劑(氫氧化鈉與二硫化碳)反應；

10 b) 在黃原酸化之前切碎該AC，以增加比表面積，並加速與二硫化碳液體之反應；以及

 c) 添加物，於專利與其他文獻中描述為界面活性劑，可增進在衍生化過程中之非均質反應。該界面活性劑作用於固體狀態之AC或紙漿之纖維素纖維，與液體狀態之氫氧化鈉水溶液或二硫化碳之間。

15 界面活性劑係加入紙漿中，在紙漿機中之乾燥步驟之前，或在黏稠機中之浸泡過程中。

 儘管使用了上述之方法，該DS一般仍然相對不均勻。因此，在紡絲/鑄型前，以及溶解後，該添補物係經熟化，藉由儲存於室溫或接近溫度數小時，此時，會產生化學變
20 化，包括黃原酸酯基團之重新分佈。

 在任何鹼性處理過程中-以氫氧化鈉浸泡或萃取-該溶解紙漿，即該紙漿中之纖維素纖維，某些半纖維素係萃取自纖維素纖維，並溶解於氫氧化鈉水溶液中。最高溶解度之濃度，以及最高膨脹與結構開放之濃度為約11% NaOH。

愈多的半纖維素溶解，便有愈多的孔洞會於纖維素纖維之纖維絲間空間產生。這些孔洞具有崩解之傾向，在壓縮AC之過程中，以移除多餘之氫氧化鈉水溶液，為後續之AC-老化與黃原酸化製程所必須。

- 5 在一般條件下-使用標準之溶解紙漿與一般浸泡條件，17-19% NaOH - AC中纖維素纖維結構之崩解並非黃原酸化製程之主要問題。非均質性黃原酸化反應之真正惡化僅在二必要條件下觀察到：

10 - 以氫氧化鈉水溶液進行溶解紙漿之鹼處理，其具有濃度接近最高溶解點： $11 \pm 3\%$ NaOH。在這些條件下，該半纖維素萃取物係支撐後續之結構崩解，導致黃原酸化反應之明顯惡化。

15 - 以前述方法活化該溶解紙漿，(即藉由使用前述任一方法以增進DS之均勻度，因而藉由結構之開放而增進半纖維素之取得性)，之後使用任一氫氧化鈉濃度萃取，如1 - 2%，以及16%。

【發明內容】

發明概要

本發明係相關於一種紙漿反應性增強技術。

- 20 依據第一觀點，本發明係提供一種製造鹼性纖維素之方法，藉由將一紙漿進行鹼處理，其包括鹼處理之增進，在可進入纖維素纖維之纖維絲間(interfibrillar)孔洞之間隔劑(spacer)存在下。

依據本發明，更提供一種製造鹼性纖維素之方法，其

包括提供一紙漿，並將該紙漿進行鹼處理，以製造鹼性纖維素，在可進入纖維素纖維之纖維間(interfibrillar)孔洞之間隔劑(spacer)存在下，之步驟。

該間隔劑可進入纖維素纖維之纖維間(interfibrillar)孔洞，尤其是藉由移除半-纖維素而產生者，而降低瓦解之發生率，如在之後之壓製步驟中。該間隔劑具有適於容納於該孔洞或空間中之分子大小。

該間隔劑一般為親水性聚合物，其可溶解或分散於水溶液中(一般為水或氫氧化鈉水溶液)，具有分子量1000至2500，較佳1250至1750，更佳1400至1600，尤佳約1500。

較佳為，該間隔劑可與纖維素分子形成氫鍵橋，或醚聯結。可允許此種橋鍵形成之化學基團為親水性基團，如羧基、羰基或氫氧化物基。

適當之間隔劑範例為聚乙二醇、聚乙烯醇與聚丙烯酸酯，尤其是作為鈉鹽形式。

所使用之間隔劑量可變化，依據間隔劑之性質。一般而言，所使用之間隔劑量為0.5%至2% (m/m)，以纖維素之量為基準。

該間隔劑可於鹼處理過程中加入，或在如溶解紙漿之前與乾燥前加入。

【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

在許多製造鹼性纖維素之方法中，半纖維素係萃取或移自纖維素纖維中，導致產生之孔洞或空間崩解，因而使

纖維崩解。本發明係提供一種方法，可降低此傾向，藉由引入間隔劑於由於萃取或移出該半纖維素所產生之孔洞或空間中。因此，本發明係相關於一種紙漿反應性之增進技術，並特別使用於下列方法中。

5 A) 一般溶解紙漿-未活化

A.1) 用於黏膠細絲之96-ALPHA紙漿

這些黏膠細絲製程之特定需求，即，浸泡時之低半纖維量，以及黃原酸酯化時AC之低半纖維量，需要使用高純度之纖維素(溶解)紙漿，例如，來自亞硫酸鹽製程之96 -
10 alpha 溶解紙漿。為了達到此96%之高alpha等級，漂白順序之E₀階段必須使用之氫氧化鈉濃度範圍為8-9% (與90-92 - alpha紙漿之1-3.5%相較)，以萃取出足夠之半纖維素，使用氫氧化鈉水溶液，而達到高alpha-量。

此濃度恰好落於上述 $11 \pm 3\%$ NaOH範圍中，而在AC-
15 壓製時會導致後續之崩解現象。

含有一般市售之界面活性劑(Berol 388，其為一乙氧基化醇類)，僅能達到次級且無法接受的黏膠添補物品質。而在浸泡過程中添加了0.5% (m/m) PEG (聚乙二醇)於纖維素上作為間隔劑，則可獲得良好之黏膠添補物品質。間隔劑
20 亦可加入溶解紙漿中，在其於紙漿機中乾燥前。

A.2) 雙重浸泡

為了在浸泡過程中由纖維素纖維中盡可能取出半纖維素(作為棉短絨或溶解紙漿)，某些黏膠廠，當使用棉短絨作為主要粗產物來源時，會使用雙重浸泡過程：約18%氫氧

化鈉於第一次浸泡，以及14% NaOH於第二次浸泡。最終濃度恰好落於前述 $11 \pm 3\%$ 之範圍中，會導致後續之崩解。黏膠添補物品質會完全恢復，在具有0.5% PEG於纖維素上作為間隔劑之條件下，若使用溶解紙漿。同樣地，該間隔劑

5 可加入紙漿中，在其於紙漿機中乾燥前。

B) 溶解紙漿之電子束照射(EPT)

如上所述，紙漿中纖維素纖維結構之開放係藉由活化處理而達成，如電子束照射，或多或少會導致之後續崩解，在任何鹼處理之後-萃取或浸泡-於任一NaOH濃度下，由於

10 纖維間空間之半纖維素之良好取得性所造成，於該處它們原使用作為內部間隔劑。

在電子束照射之情況下，所得孔洞之崩解可直接在AC壓製後測量，藉由測定AC之總體密度而達成，與未處理之一般紙漿相較；或與電子束照射前之相同紙漿相較。

15 在鹼處理中間隔劑之存在可降低崩解發生之傾向。

B.1) 結合萃取之電子束照射

此方法之主要概念為以電子束照射活化該溶解紙漿，連線或離線式，與後續之半纖維素萃取結合，使用氫氧化鈉水溶液1-2% NaOH，於40-60°C。

20 該萃取之目標不僅是自溶解紙漿中萃取出在電子束照射之前已獲得之半纖維素，亦為溶解並萃取出在電子束照射過程中形成之大部分半纖維素，由於DP 之裂解與紙漿活化有關。

較低之半纖維素含量會增進衍生化反應中紙漿之品

質，尤其是黏膠製造：浸泡之氫氧化鈉水溶液中較低之半纖維素含量，會導致AC中較低之半纖維素含量，而產生更平均之取代度(DS)。

實驗室試驗已顯示此方法僅會製造出適當之溶解紙漿，以達到前述之目標，若在鹼萃取過程中加入間隔劑如PEG，量為0.5-2% (m/m)於纖維素上。

B.2) 不結合萃取之電子束照射

一般而言，該溶解紙漿係直接使用於浸泡過程，在與電子束照射連線或離線之後。傳統用於浸泡電子束紙漿之氫氧化鈉濃度為16% NaOH。由於在AC-壓製過程中纖維素纖維結構之崩解，可獲得密度很高之AC，因而得到次級之黏膠添補物品質。

實驗室試驗已顯示，在浸泡過程中，間隔劑如PEG存在，濃度為0.5-2% (m/m)於纖維素上，可獲得良好之黏膠添補物，亦與添加一般市售界面活性劑 (如Berol 388)取代間隔劑者相較。

在這些情況下，可使用電子束技術之優點為：

- 黃原酸酯化中使用較少之二硫化碳 < 26-27%於纖維素上
- 黏膠添補物中較低之AR：0.37-0.50
- 無AC－老化所需
- 無熟化所需之黏膠添補物
- 良好之DS平均度
- 良好之黏膠添補物流變學特性

-良好之黏性彈性，對應實質上零廢物度(trash levels)，
以及延長纖維素元件良好之拉伸特性。

間隔劑亦可在電子束照射連線之後加至紙漿中。

本發明將於下以非限制性範例作更進一步說明。

5 在各範例中係使用下列縮寫：

CiA：在alkcell中之纖維素

SiA：在alkcell中之鈉鹼(Soda)

CiV；在黏膠中之纖維素

AR：鹼比例

10 Kw*：過濾性之黏度校正值

在各範例中，係在浸泡過程中加入Berol、PEG、PAS 與
PVA。

範例1-使用96% α 酸亞硫酸氫鹽硬木紙漿

製造黏膠之條件：

15 絲光化(Mercerisation)：

浸泡鈉鹼：220g/l

浸泡：30分鐘，於50°C

其他添加物

壓製：

20 CiA：33%

SiA：16%

Alkcell老化：

溫度：54°C

時間：150至180分鐘

黃原酸酯化：

33% CS2

溫度：30℃

時間：90分鐘

5 黏膠：

CiV：9%

AR：0.6

0.5% PEG 1500與0.5% Berol 388對於過濾性之影響(Kw*-值)

	% CiV	AR	Kw*
96% α-紙漿	9.04	0.600	1362
96% α-紙漿+ PEG	9.02	0.605	443
96% α-紙漿+ Berol	9.01	0.605	1149

10 過濾性係描述黏膠如何在一特定時間內通過一特定過濾區域，並以此定量黏膠。過濾性與黏膠添補物品質之間的關連性可如下描述，其中係使用可比較之黏膠製造條件：

Kw*：

	> 1000	差
	600至1000	滿意
15	400至600	良好
	200至400	非常好

範例2-酸性亞硫酸氫鹽硬木紙漿之雙重浸泡

製造黏膠之條件：

1. 浸泡		2. 浸泡	
浸泡鈉鹼%	21	浸泡鈉鹼 %	14.1
稠度%	3.8	稠度%	3.8
溫度℃	66	溫度℃	50
時間分鐘	40	時間分鐘	15
		催化劑Co ppm	8
		替代物PEG %	0.5
1. 壓製		2. 壓製	
目標CiA %	28.5	目標CiA %	28.0
目標SiA %	17.5	目標SiA %	14.5

老化	
溫度℃	50
時間分鐘	15
目標 DP	350

黃原酸酯化	
CS2	32
溫度℃	28
時間分鐘	30

溶解	
溫度℃	17
時間分鐘	120
目標CiV %	8.9
目標SiV %	4.7

熟化	
溫度℃	22
時間 小時	12

PEG對於過濾性之影響(K_w*-值)

	% CiV	AR	K _w *
92% α-紙漿	8.93	0.520	8464
92% α-紙漿+PEG	9.17	0.519	1055

範例3-溶解紙漿之電子束照射

3.1 無預萃取之溶解紙漿之電子束照射

製造黏膠之條件：

5 預處理：

裂解紙漿，使用電子束照射至多至DP 300至350

絲光化(Mercerisation)：

浸泡鈉鹼：180g/l

浸泡： 30分鐘，於50℃

10 替代添加物

壓製：

CiA： 33%

SiA： 14%

黃原酸酯化：

15 26% CS2

溫度： 30℃

時間： 90分鐘

黏膠：

CiV： 9%

20 AR： 0.52

0.5% PEG與0.5% Berol 對於過濾性之影響(Kw*-值)

	% CiV	AR	Kw*
TCF*紙漿摻合物	9.07	0.517	619
TCF紙漿+PEG摻合物	9.05	0.517	337

* 酸性亞硫酸氫鹽紙漿 (硬木：軟木9：1)

	% CiV	AR	Kw*
ECF* 紙漿	8.96	0.524	480
ECF紙漿+ PEG	9.01	0.529	311
ECF紙漿+ Berol	8.99	0.526	450

* 酸亞硫酸氫鹽硬木紙漿

3.2 預萃取之溶解紙漿電子束照射

5 3.2.1 溶解紙漿

製造黏膠之條件：

預處理：

裂解紙漿，使用電子束照射至多至DP 300至350

預萃取：

10 鈉鹼： 1% NaOH

溫度： 60°C

時間： 60分鐘

絲光化(Mercerisation)：

浸泡鈉鹼： 180g/l

15 浸泡： 30分鐘，於50°C

替代添加物

壓製：

CiA： 33%

SiA： 14%

黃原酸酯化：

5 24% CS2

溫度： 30℃

時間： 90分鐘

黏膠：

CiV： 9%

10 AR： 0.53

PEG對於過濾性之影響(Kw*- 值)

	% CiV	AR	Kw*
ECF*紙漿	9.15	0.553	828
ECF*紙漿+PEG	9.04	0.533	524

* 預萃取之酸亞硫酸氫鹽硬木紙漿

3.2.2 紙張紙漿 (黏膠條件相同於 3.2.1)

	% CiV	AR	Kw*
ECF*紙漿	9.11	0.548	2510
ECF*紙漿+PEG	9.15	0.549	1420

* 預萃取牛皮紙硬木紙漿

15 範例4-使用96% alpha酸亞硫酸氫鹽硬木紙漿

製造黏膠之條件：

絲光化(Merцерisation)：

浸泡鈉鹼： 220g/l

浸泡： 30分鐘at 50℃

替代添加物

壓製：

5 CiA： 33%

SiA： 16%

Alkcell老化：

溫度： 54℃

時間： 210至220分鐘

10 黃原酸酯化：

33% CS2

溫度： 30℃

時間： 90分鐘

黏膠：

15 CiV： 9%

AR： 0.6

0.5% PEG、PAS、PVA (所有皆為1500)與Berol 388對於過濾性之影響(Kw*-值)

	% CiV	AR	Kw*
96% α-紙漿	8.97	0.612	3000
96% α-紙漿+PEG	9.08	0.606	1176
96% α-紙漿+PAS	9.31	0.593	1137
96% α-紙漿+PVA	8.91	0.615	1126

縮寫：

PEG：聚乙二醇

PAS：聚丙烯酸Na-鹽

PVA：聚乙烯基醇。

5 **【圖式簡單說明】**

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

本發明係相關於紙漿反應性之增強技術。特別是，本發明係相關於一種製造鹼性纖維素之方法，其包括提供一紙漿，並將該紙漿進行鹼處理，以製造鹼性纖維素，在間隔劑(spacer)存在下，之步驟。該間隔劑可進入纖維素纖維之纖維間(interfibrillar)孔洞，尤其是由於移除半-纖維素而產生者，降低瓦解之發生率，如在之後之壓製步驟中。適當之間隔劑範例為聚乙二醇、聚乙烯醇或聚丙烯酸酯。

六、英文發明摘要：

This invention relates to pulp reactivity enhancement. In particular, the invention relates to a method of producing an alkali cellulose which includes steps of providing a pulp and subjecting the pulp to an alkaline treatment to produce the alkali cellulose in the presence of a spacer capable of entering the holes in the interfibrillar spaces of the cellulose fibres. The spacer enters the holes in the interfibrillar spaces of the cellulose fibres, particularly those created by the removal of hemi-cellulose, reducing the tendency for collapse to occur, for example during the subsequent pressing step. Examples of suitable spacers are polyethylene glycols, polyvinyl alcohols and polyacrylates.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 () 圖。(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：

十、申請專利範圍：

1. 一種製造鹼性纖維素之方法，其包括以下步驟：
提供一紙漿，包含含有纖維絲間空間之纖維素纖維；以及
將該紙漿進行鹼處理以製造鹼性纖維素；
其特徵在於，該鹼處理係於可以進入該纖維素纖維之纖維絲間空間中的孔洞內之間隔劑存在下進行。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該間隔劑為一親水性聚合物，其可溶於或分散於一水性溶液中。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該水溶性聚合物具有一分子量為1000至2500。
4. 如申請專利範圍第3項之方法，其中該水溶性聚合物具有一分子量為1250至1750。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該水溶性聚合物具有一分子量為1400至1600。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該水溶性聚合物具有一分子量為約1500。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該間隔劑可與纖維素分子形成氫鍵橋，或醚聯結。
8. 如申請專利範圍第7項之方法，其中該間隔劑含有一親水性基團。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該親水性基團為羧基、羰基或羥基。
10. 如申請專利範圍第1-9項中任一項之方法，其中該間隔劑為聚乙二醇、聚乙烯醇或聚丙烯酸酯。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該間隔劑使用量為

第 96121309 號專利申請案申請專利範圍修正本 修正日期：100 年 08 月 12 日

0.5%至 2% (m/m)，以纖維素之量為基準。