



(21)申請案號：109129554

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 28 日

(51)Int. Cl. : C08B1/00 (2006.01)

C08B15/06 (2006.01)

(30)優先權：2019/08/30 芬蘭

20195717

(71)申請人：芬蘭商無限纖維公司 (芬蘭) INFINITED FIBER COMPANY OY (FI)  
芬蘭(72)發明人：哈林 阿里 HARLIN, ALI (FI)；美樂尼 厄奇 MALANIN, ERKKI (FI)；馬可拉  
珍妮 MAKELA, JANI (FI)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 201425341A

CN 105324530B

CN 109071681A

審查人員：楊謹璋

申請專利範圍項數：16 項 圖式數：3 共 27 頁

(54)名稱

纖維素預處理

(57)摘要

根據本發明的例示性方面，提供了預處理纖維素，例如棉花，的方法，其包含下列步驟：提供具有固體含量的混合物，該混合物包含纖維素和液體，以及機械性地加工該混合物以打開該纖維素細胞壁的原纖維結構。該機械性地加工包含在連續機械混合裝置中的剪切混合。

According to an example aspect of the present invention, there is provided a method for pretreating cellulose, e.g. cotton, comprising the steps of providing a mixture having a solid content, said mixture comprising cellulose, and a liquid, and mechanically working the mixture to open the fibril structure of cell walls of cellulose. The mechanical working comprises shear mixing in a continuous mechanical mixing device.

指定代表圖：



【圖 1】



I838573

## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

纖維素預處理

### 【英文發明名稱】

CELLULOSE PRETREATMENT

### 【中文】

根據本發明的例示性方面，提供了預處理纖維素，例如棉花，的方法，其包含下列步驟：提供具有固體含量的混合物，該混合物包含纖維素和液體，以及機械性地加工該混合物以打開該纖維素細胞壁的原纖維結構。該機械性地加工包含在連續機械混合裝置中的剪切混合。

### 【英文】

According to an example aspect of the present invention, there is provided a method for pretreating cellulose, e.g. cotton, comprising the steps of providing a mixture having a solid content, said mixture comprising cellulose, and a liquid, and mechanically working the mixture to open the fibril structure of cell walls of cellulose. The mechanical working comprises shear mixing in a continuous mechanical mixing device.

【指定代表圖】第(1)圖。

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

纖維素預處理

## 【英文發明名稱】

CELLULOSE PRETREATMENT

## 【技術領域】

【0001】本發明係關於預處理纖維素之方法。特別是，該方法係關於預處理纖維素以用於形成纖維素胺基甲酸酯，或換句話說，本發明係關於預處理纖維素之方法用於製備纖維素胺基甲酸酯的用途。

## 【先前技術】

【0002】纖維素係以約10% w/w的濃度部分可溶於氫氧化鈉水溶液。可溶於NaOH/H<sub>2</sub>O中的纖維素量取決於聚合度以及結晶性模式。Isogai研究來自數個來源的纖維素的溶解度，但從未成功製備濃度高於5%的纖維素溶液。在US專利申請公開案5,410,034中揭示了將纖維素完全溶解在鹼溶液中的方法。為了使纖維素溶於鹼性水介質中，需要將其冷卻遠低於室溫。Soube等人完成了三元系統纖維素/NaOH/H<sub>2</sub>O的相圖。考慮到纖維素的兩親性，並不意外其已顯示出在NaOH/H<sub>2</sub>O中的纖維素實際上並沒有完全溶解，而是形成聚集體。

【0003】將纖維素溶於鹼水溶液中的步驟係基於凍融法。在添加纖維素前，將溶劑預冷至低於水的冰點並且保持寒冷直至聚合物完全溶解。衍生自溶解紙漿的纖維素胺基甲酸酯無需冷凍與解凍即容易地溶於鹼溶液，諸如NaOH溶液中。然而，棉花更為困難並且將不容易溶解，這主要是由於其具有多層原纖維層的細胞壁結構。

【0004】在工業規模上冷凍與解凍聚合物溶液在經濟上和能量上皆是不切實際的。冷凍與解凍二者皆消耗能量和時間，並且降低了方法的總效率和可持續性。

#### 【發明內容】

【0005】本發明旨在克服至少一部分上述的問題，並且提供預處理纖維素之方法，其包含下列步驟，其中，使纖維素和液體經受機械性地加工以打開纖維素細胞壁的原纖維結構，藉以增加纖維素原纖維對溶劑和化學劑的可親性。增加了的對原纖維的可親性進而在後續纖維素衍生物的生產中提供改進的效率和產率，該衍生物係有用於例如溶解及製備產品，諸如纖維、膜、發泡體及塗料。

【0006】本發明係藉由獨立請求項的特徵來界定。附屬請求項中界定了一些特定的具體態樣。

【0007】根據本發明的第一方面，提供了預處理纖維素之方法，其包含下列步驟：提供具有固體含量之混合物，該混合物包含纖維素和液體，以及將該混合物機械性地加工以打開該纖維素細胞壁的原纖維結構。該機械性地

加工包含在連續機械混合裝置中進行剪切混合。

【0008】根據本發明的第二方面，提供了將預處理纖維素之方法用於製備纖維素胺基甲酸酯的用途。在該方法中所提供的混合物包含纖維素、液體，且該混合物另包含尿素。

【0009】藉由本發明獲得了相當大的優點。本發明提供了預處理纖維素之方法，其包含下列步驟，其中，使纖維素和液體經受機械性地加工以打開纖維素細胞壁的原纖維結構，藉以增加纖維素原纖維對溶劑和化學劑的可親性。增加的對原纖維的可親性進而在後續纖維素衍生物的生產中提供改進的效率和產率，該衍生物係有用於例如溶解及製備產品，諸如纖維、膜、發泡體及塗料。細胞壁被崩解，於是溶劑或其他化學物質的擴散障礙減少。高可親性是纖維素材料均勻取代的必要先決條件。可以用機械性活化來影響纖維素結構。

【0010】將參考附圖和詳細說明來更緊密地描述接下來的具體態樣。

#### 【圖式簡單說明】

【0011】[圖1]為顯示在乾燥條件下研磨的纖維素原纖維的電子顯微照片；

【0012】[圖2]為顯示在高稠度條件下研磨的纖維素原纖維的電子顯微照片；以及

【0013】[圖3]為顯示在低稠度條件下研磨的纖維素

原纖維的電子顯微照片。

### 【實施方式】

定義

【0014】在本上下文中，術語“擠壓機”意指提供1)剪切混合，2)連續操作及3)正替代(positive replacement)的任何連續式混料機。擠壓機包括那些能處理高稠度紙漿的擠壓機。

【0015】“高稠度紙漿”為具有纖維素固體含量大於5重量%和液體，典型地超過20重量%和液體，的紙漿。

【0016】“超高稠度紙漿”為具有纖維素固體含量大於20重量%和液體的紙漿，其不釋放自由水。

【0017】藉由本發明之實施態樣，已令人驚訝地發現，在其中使纖維素和液體經受機械性地加工的預處理中，可以增加纖維素對溶劑和其他化學物質的可親性。已令人驚訝地發現，可將凍融從預處理方法中，即在溶解之前，完全排除，其包括在需要具有多層原纖維層的紙漿的情況中，諸如棉花、棉絨、大麻、亞麻(flex)、亞麻布(linen)及其他莖稈和籽筴纖維。

【0018】圖1說明了經研磨的乾紙漿。可以清楚地看見纖維素被角化；在乾磨法中，沒有或使很少的原纖維成為可親性的。

【0019】圖2說明了將高稠度紙漿，或是具有高固體含量的紙漿但不是完全乾燥的紙漿進行研磨的例子。在經

研磨的纖維中，原纖維被良好地分開並且是可親性的。

【0020】圖3說明了低稠度紙漿的例子。與經研磨乾紙漿中的原纖維相比，原纖維被更好地分開，但不像在經研磨高稠度紙漿中一樣良好地分開或可親性的。

詳細說明

【0021】可藉由根據本發明之具體態樣的方法預處理纖維素。根據具體態樣，預處理纖維素之方法包含下列步驟：提供具有固體含量之混合物，該混合物包含纖維素和液體，以及將該混合物機械性地加工以打開纖維素細胞壁的原纖維結構。該機械性地加工包含在連續機械混合裝置中進行剪切混合。

【0022】在一個具體態樣中，該混合物具有以該混合物重量計至少50%的最初固體含量，較佳的是，最初固體含量為以該混合物重量計的50%或更多，例如多於以該混合物重量計的50%，諸如以該混合物重量計的51%、以該混合物重量計的52%、或例如，以該混合物重量計的55%、合適的是以該混合物重量計的至少65%、特別是高至以該混合物重量計的75%、最佳為以該混合物重量計的71%或72%或73%或74%。諸如與低稠度紙漿相較，超高稠度紙漿的機械性地加工提供了改善的在纖維細胞壁中之層的移位，導致改善了在混合物或紙漿中在分子水平上化學物質諸如尿素的吸收。以該混合物重量計至少50重量%的最初固體含量確保了纖維素的有效處理，即藉由充分的剪



力作用於纖維素壁上以有效地破壞細胞壁並增加溶劑和化學物質的纖維素原纖維的可親性。以重量計低於至少50%，諸如小於約50%的最初固體含量導致纖維素的處理較沒有效率。最佳的纖維素的處理係發生在：當最初固體含量為以該混合物重量計的至少50%，較佳的是，最初固體含量為以該混合物重量計的50%或更多，例如，多於以該混合物重量計的50%，諸如以該混合物重量計的51%、以該混合物重量計的52%、或例如，以該混合物重量計的55%，合適的是以該混合物重量計的至少65%，特別是高至以該混合物重量計的75%，最佳為以該混合物重量計的71%或72%或73%或74%。

**【0023】** 在進一步的具體態樣中，固體含量不超過以該混合物重量計的90%，較佳的是，固體含量不超過以該混合物重量計的75%。維持其中固體含量不超過以該混合物重量計的90%，較佳不超過以該混合物重量計的75%的高稠度紙漿，確保不會發生由於失去自由羥基所引起的去活化所造成的角化或再結晶，並因此細胞壁結構對於吸收化學物質不會封閉。

**【0024】** 在上述具體態樣中所描述的界限之間，空間是足夠的，以致於剪力可以作用在纖維素上而不會從纖維素表面撕裂原纖維，並且增加了纖維細胞壁上的原纖維對溶劑和化學物質的可親性，這是最佳的。具有在上述界限中之固體含量的混合物對於棉花是最佳的，因為在這樣的固體含量下六層原纖維結構沒有濕透。當棉花濕透時，原

纖維結構閉鎖，並且變得更加難以破開原纖維結構來增加纖維素纖維的可親性。

【0025】纖維素可來自於各種來源並且以各種紙漿的形式。在一個具體態樣中，纖維素係選自由化學紙漿、機械紙漿、熱磨機械漿、化學熱磨機械漿、及其混合物所組成之群組。

【0026】在進一步的具體態樣中，化學紙漿係選自由有機溶媒紙漿(organosolv pulp)、鈉鹼紙漿、溶解紙漿、牛皮紙漿、亞硫酸鹽紙漿、熱水萃取紙漿、及其混合物所組成之群組。在具體態樣中，使用紙張等級紙漿。在進一步的具體態樣中，使用溶解等級紙漿。再生紙漿諸如脫墨紙漿亦有用於具體態樣中。在特定具體態樣中，纖維素為經乾燥之溶解紙漿。

【0027】根據本發明的例示性方面，提供了預處理纖維素，例如棉花，的方法，其包含下列步驟：提供具有固體含量的混合物，該混合物包含纖維素和液體，以及機械性地加工該混合物以打開纖維素細胞壁的原纖維結構。該機械性地加工包含在連續機械混合裝置中進行剪切混合。

【0028】在具體態樣中，纖維素係由選自以下所組成之群組的再生纖維素獲得：紙、板、棉花、棉絨、小麥稈、稻稈、玉米蒿桿、大麻、洋麻、蔗渣、竹、亞麻、黃麻及其混合物。該方法的具體態樣在具有多層原纖維層的這類高要求紙漿的預處理中特別有效，諸如棉花、棉絨、大麻、亞麻(flex)、亞麻布(linen)及其他莖稈和籽筴纖

維。

【0029】類似地，纖維素的原生來源同樣適用。因此，在具體態樣中，纖維素係得自於：原生棉花、原生棉絨、原生小麥稈、原生稻稈、原生玉米蒿桿、原生大麻、原生洋麻、原生蔗渣、原生竹、原生亞麻、原生黃麻及其混合物。

【0030】如上所述，具體態樣涉及機械性地加工該混合物以打開纖維素細胞壁的原纖維結構。在一個具體態樣中，該混合物係連續地饋入到機械混合裝置中。將材料連續地饋入到機械混合裝置確保了在增加對纖維素原纖維之可親性的方法中能量消耗和時間被最佳化。

【0031】在一個具體態樣中，機械混合裝置具有自淨能力。這允許纖維素連續通過混合裝置，並且使裝置無堵塞的操作，這二者在工業應用中皆是特別有用的屬性。

【0032】在本發明的具體態樣中可以使用各種混合裝置。在具體態樣中，機械混合裝置係選自由刮磨機(knife mill)、鎚磨機、球磨機、盤式磨機、壓粒機及擠壓機所組成之群組。

【0033】在較佳具體態樣中，機械裝置為壓粒機，例如 Kahl 壓機。適用於如本文所述之纖維素基材料的機械性混合的其他壓粒機，同樣適合用於本發明之具體態樣中。

【0034】在特定具體態樣中，機械混合裝置為擠壓機。在合適的具體態樣中，機械混合裝置包含二或更多個擠壓機。在其中二或更多個擠壓機串聯運轉的具體態樣

中，纖維素可從第一擠壓機進入到另一擠壓機。纖維素進入到另外的擠壓機，直至至少一部分的纖維素被微原纖維化。

【0035】在一個具體態樣中，擠壓機係選自由相對旋轉雙螺桿擠壓機、共軸旋轉雙螺桿擠壓機、多螺桿擠壓機、柱塞擠壓機、行星式擠壓機、連續班布里混合機、連續西格瑪(zigma)混合機、錐形擠壓機及其組合所組成之群組。

【0036】在進一步的具體態樣中，機械混合裝置為盤式磨機。

【0037】如上所述，機械混合裝置的目的係使纖維素原纖維化。因此，在一個具體態樣中，機械性地加工包含打開纖維素細胞壁的原纖維結構。

【0038】達到一定水平的原纖維化是合意的。當原纖維化增加，原纖維對反應物化學物質的可親性增加。在具體態樣中，將混合物機械性地加工直至至少一部分的纖維素被微原纖維化，較佳為以纖維素重量計的至少40%被微原纖維化，特別是以纖維素重量計的至少60%被微原纖維化，合適地，以纖維素重量計的至少75%被微原纖維化，典型地，以纖維素重量計的至少95%被微原纖維化。

【0039】在具體態樣中，濕纖維素介質具有鹼性或微鹼性的pH。鹼性或微鹼性的pH有利於將纖維素原纖維化。如上所述，且如圖式所示，很清楚高稠度紙漿最容易原纖維化且不會進行角化。因此，在將液體饋入到混合裝置或個

別饋入到混合裝置或與纖維素同時饋入到混合裝置之前，需要將至少一些液體與纖維素混合。在具體態樣中，該液體包含具有pH值超過7.0、較佳為7.2或更高、典型地為7.3或7.4、合適地為7.5或更高的水，並且隨意地包含經添加的氫氧離子。在一個具體態樣中，液體的pH為10.0或更高，較佳地，pH為10.5或更高，隨意地，pH在7.0至14.0的範圍內。

**【0040】** 在進一步的具體態樣中，鹼性或微鹼性液體另包含表面活性物質，諸如選自以下所組成之群組的表面活性物質：陰離子界面活性劑，諸如十二烷基苯磺酸鈉、非離子界面活性劑，諸如乙氧基化壬基酚(nonylphenol ethoxylate)、陽離子界面活性劑，諸如溴化鯨蠟三甲銨(CTAB)、及兩性界面活性劑，諸如Albegal A(AMS)或烷基胺聚乙二醇醚。界面活性劑幫助防止已從纖維素介質中移除的雜質回沉降(back settling)，並且通常藉由降低表面張力而增加反應性，並因此使反應物和纖維素介質之間能更好的接觸，尤其是在鹼性條件下。

**【0041】** 為了控制纖維素的含水量，機械性地加工係在一溫度下進行。經加工之纖維素的所欲最後固體含量以混合物的重量計超過85%。可重複機械性地加工直至達到所欲固體含量。最後固體含量不可超過以組成物重量計的95%。在這類情況下，會發牛角化。

**【0042】** 因此，在具體態樣中，機械性地加工係在0至100°C的溫度範圍內、較佳在10至80°C、合適地在20至

70°C、特別是在30或40或50或60°C進行。

【0043】剪切速率亦可以有助於所產生的經預處理纖維素中的所欲性質。在具體態樣中，機械性地加工係在 $\geq 80 \text{ s}^{-1}$ 、較佳為 $\geq 90 \text{ s}^{-1}$ 、特別是 $\geq 100 \text{ s}^{-1}$ 的速率下進行。在一些具體態樣中，剪切速率可以明顯更高，例如300至500  $\text{s}^{-1}$ 、甚至高達1000  $\text{s}^{-1}$ 。例如，在微原纖化和奈米纖維素的製備中，採用了明顯更高的剪切速率。

【0044】如上所述，在混合裝置中的溫度有較佳的範圍。可以用冷卻裝置控制溫度。在一個具體態樣中，將混合裝置冷卻，較佳用循環水冷卻，以將混合裝置中的溫度維持在最高溫度100°C或是低於最高溫度100°C。在僅涉及預處理階段的具體態樣中，最高溫度特別的重要。若經機械性地加工的纖維素的溫度超過100°C，則會發生角化。

【0045】如先前所述，可藉由將混合物通過擠壓機一或多次來達到一定程度的原纖化。因此，在具體態樣中，將混合物通過擠壓機一或多次。

【0046】進一步的具體態樣係關於另外的方法步驟。由於纖維素的機械性地加工會導致原纖化，因此與未原纖化的纖維素相比，改進了纖維素纖維/原纖維對試劑的可親性。在一個具體態樣中，該方法包含將尿素添加到該混合物的另外步驟。在另一具體態樣中，添加以該混合物重量計為11-22%的尿素以及添加以該混合物重量計為0.4-1.1%的過氧化物( $\text{H}_2\text{O}_2$ )來調整纖維素的聚合度。將材料加工直至所有溶液都完全吸收，且質量已達到均勻的組成

止。然後將經機械性地處理的材料在單獨的相中反應，於其中混合經機械性地處理的材料並且在133至155°C範圍內的溫度下加熱2至4小時範圍內的一段時間。

【0047】在進一步的具體態樣中，將混合物機械性地加工，並且直接或間接地快速加熱至120至135°C之範圍內的溫度，典型地為133°C，以及進一步加熱至第二溫度。典型地，持續加熱直至已達到133至140°C之範圍內的溫度，典型地為135°C。機械性地加工和加熱導致尿素與纖維素反應形成纖維素胺基甲酸酯。

【0048】藉由本發明之具體態樣，可以在相對短的一段時間內以高產率形成纖維素胺基甲酸酯。例如，在具體態樣中，如上所述的機械性地加工在30分鐘至5小時的一段時間內、較佳在1至4小時的一段時間內、合適地在2小時或3小時，提供範圍在以纖維素重量計的40%至以纖維素重量計的95%的微原纖化纖維素。如上所述的隨著加熱將尿素添加到混合物中以及如上所述的機械性地加工，導致在1至6小時、較佳在2至5小時、合適地在3小時或4小時的一段時間內由纖維素起始材料形成纖維素胺基甲酸酯。

【0049】可將由該方法的具體態樣所提供的纖維素胺基甲酸酯回收用於儲存或直接用於其他應用。由該方法的具體態樣所提供的纖維素胺基甲酸酯是乾燥的。在進一步的具體態樣中，用水清洗纖維素胺基甲酸酯，然後在乾燥機中乾燥。在155°C以上的溫度下乾燥可能對纖維素胺基甲酸酯產物不利。因此，乾燥較佳在小於或等於133°C的

溫度下進行。在乾燥階段中，典型地不超過實際胺基甲酸酯化階段中所使用的溫度。

## 實施例

### 實施例 1

**【0050】** 藉由梳理成紗線碎片和纖維來打開消費後棉花廢料。該棉花材料含有小於10%的其他纖維材料。纖維素的DP在600和1000 kDa之間變化。向該材料加入溶有尿素(220克/公斤)的水，以達到1.7%的氮含量。加入過氧化氫(0.75%)以將莫耳質量控制為360 kDa的DP，相當於280 cP的黏度。每種材料都具有相同的化學負載，而在每個實驗中，機械性地加工前的固體含量水平是不同的(57%(濕的)，72%(最佳的)，及77%(乾的))。對材料進行機械性地處理，並且藉由噴嘴壓縮多次，直至達到91-93%的固體含量。在達到所欲固體含量之前，濕的、最佳的、和乾的樣本分別需要通過噴嘴9、2和1次。將產物在133°C -155°C的範圍內的溫度下加熱一段3小時的時間來乾燥。

**【0051】** 用250升Drais混合器反應器抑或600升Lödige混合器反應器製造胺基甲酸酯。最初，將紙漿/棉花真空乾燥至約85%乾物質。將過氧化氫與含水尿素混合，然後將混合物加到紙漿中。在添加化學物質後，目標乾物質含量為65-70%以促進彈性壓實。用Kahl裝置進行壓實兩次。將粒化的(壓實的)紙漿放回到開始蒸氣的混合反應器中。當溫度達到115°C開始計算胺基甲酸酯化反應時間，並將



溫度增加到 140-150°C。總反應時間為 4 小時。在胺基甲酸酯化之後，用研磨機將紙漿研磨兩次以增進溶解度。

【0052】由每種產物製造紡絲原液 (spinning dope)，並將纖維紡絲。

樣本	稠度(%)	紡絲原液	纖維	
		不溶部分 (kW)	細度 (dtex)	強度 (cN/dtex)
濕的	57	6000	≥ 1.7	≤ 1.9
最佳的	72	250	1.2	2.7
乾的	77	3500	1.5	2.1

表 1

【0053】由表 1 可看出，藉由根據本發明之具體態樣，藉由上文中所述方法的具體態樣，機械性地加工具有範圍在約 70-75% 之最佳稠度的最佳樣本，打開纖維素細胞壁及將纖維素原纖化，其改進了化學試劑的可親性。經機械性地預處理的纖維適合用於各種方法中，例如，用於用尿素進行胺基甲酸酯化，其提供紡絲原液及紡絲具有良好強度的細纖維。

## 實施例 2

【0054】用於纖維素胺基甲酸酯製造方法的纖維素紙漿原料是由回收的棉花紡織品廢料 (具 330±30 毫升/克的 CED 黏度，修正的 ISO 5351) 所製備。紙漿製備方法係如芬蘭專利申請案 FI20205250 中所描述的進行。用 600 升

Lödige 抑或 2000 升 Lödige 混合器反應器製造纖維素胺基甲酸酯。在真空條件下，在氫氧化鈉劑量為 6 克/公斤風乾纖維素材料的存在下，對由回收的棉花紡織品廢料所製備的紙漿進行脫水至約 85% 的混合物的乾物質含量。藉由將 10 克的經脫水材料靜置於 100 克水中來測定經鹼處理之材料中的液體的 pH 值。pH 值為 10.5。將過氧化氫 ( $0.3 \pm 0.1\%$  乾纖維素紙漿的  $H_2O_2$  劑量) 與尿素水溶液 (18.5% 乾纖維素紙漿的尿素劑量) 混合，然後將混合物加到紙漿中。在加入尿素和過氧化氫的水溶液後，所得纖維素-化學物質-液體混合物的乾物質含量為  $72 \pm 2\%$ ，以促進彈性的機械性預處理。進行機械性地預處理六次 (6)，隨後藉由使用 Kahl 裝置在連續機械混合裝置中接觸剪切混合。將經機械性地預處理的紙漿放回到開始蒸氣的混合反應器中。當溫度達到  $133^\circ C$  時開始計算胺基甲酸酯化反應時間，並將溫度增加到  $135 \pm 2^\circ C$  用於實際的胺基甲酸酯化反應。在達到  $133^\circ C$  的目標最初溫度後，總反應時間為 180 分鐘。在以丸粒形式胺基甲酸酯化後，將纖維素胺基甲酸酯丸粒予以研磨用於纖維素胺基甲酸酯的隨意的後處理加工或其直接最終用途。在經研磨、清洗並且乾燥的纖維素胺基甲酸酯中測得的纖維素的聚合度為  $248 \pm 20$  毫升/克 (作為 CED 黏度，ISO 5351)。如本實施例所示，在有添加鹼的經機械性地預處理的紙漿 (6 克/公斤乾紙漿的 NaOH) 的情況中，通過在洗過烘乾的纖維素胺基甲酸酯中的總氮含量 (根據 SFS 5505 : 1988，修正的) 所測得的纖維素胺基甲酸酯的取代度，與

使用類似方法但在紙漿脫水階段中缺乏氫氧化鈉所製備的產物相比，要高出30-40%。

【0055】藉由使用上述方法製備的纖維素胺基甲酸酯粉末的直接最終用途的例子：將由胺基甲酸酯化方法所得到的纖維素胺基甲酸酯進一步溶解以通過濕式紡絲法生產纖維素胺基甲酸酯纖維：將經研磨風乾的纖維素胺基甲酸酯粉末漿液化並且溶解在鋅酸鈉(氧雜環己烷鋅(zinc oxane))溶液中，使目標纖維素胺基甲酸酯含量為 $6.5\pm 0.2\%$ ( $n=10$ )，氫氧化鈉含量為 $6.5\pm 0.2\%$ ( $n=10$ )。隨後，將由溶解製程得到的纖維素胺基甲酸酯紡絲原液，使用在第二過濾階段中使用20微米過濾器介質的二段逆流過濾法進行過濾。使用含有例如硫酸鈉和游離硫酸之針對纖維素胺基甲酸酯製程最佳化的紡絲浴，對經過濾並脫氣的纖維素胺基甲酸酯紡絲原液進行濕式紡絲。在熱浴拉伸條件下，所施加的導絲輥拉伸應力為 $86\pm 8\%$ ( $n=56$ )。將由紡絲得到的絲束切成具有切割長度為40毫米的短纖維。目標絲狀纖維纖維度為1.3 dtex。由短纖維測得的斷裂纖維強度為 $23\pm 1$  cN/tex( $n=56$ )，斷裂伸長度為 $16.4\pm 1.5\%$ ( $n=56$ )(SFS-EN ISO 5079)。

### 實施例3

使用鎚磨機機械性地處理紙漿。

【0056】用於纖維素胺基甲酸酯製造方法的纖維素紙漿原料是由回收的棉花紡織品廢料(具 $330\pm 30$ 毫升/克的

CED黏度，修正的ISO 5351)所製備。紙漿製備方法係如芬蘭專利申請案FI20205250中所描述的進行。在真空條件下，對由回收的棉花紡織品廢料所製備的紙漿進行脫水至約85%的混合物的乾物質含量。將過氧化氫( $0.3\pm 0.1\%$ 乾纖維素紙漿的 $H_2O_2$ 劑量)與尿素水溶液(18.5%乾纖維素紙漿的尿素劑量)混合，然後將混合物加到紙漿中。在加入尿素和過氧化氫的水溶液後，所得纖維素-化學物質-液體混合物的乾物質含量為 $72\pm 2\%$ ，以促進彈性的機械性預處理。在600升Lödige混合反應器中進行脫水和另外的水與化學物質的混合。將經混合化學物質和最佳化固體含量的紙漿分成二個單獨的批次，用於隨後的機械性地處理試驗：**1)**進行機械性地預處理三次(3)，隨後藉由使用鏈磨機(具有孔徑為3毫米之篩板的Kamas型鏈磨機)在連續機械混合裝置中接觸剪切混合。**2)**進行機械性地預處理六次(6)，隨後藉由使用Kahl裝置(壓粒機)在連續機械混合裝置中接觸剪切混合。將經機械性地預處理的紙漿分別塗布到不鏽鋼烹煮鍋中作為大約1公分的薄層。將烹煮鍋放入 $140^\circ C$ 通風循環空氣烘箱中180分鐘。用實驗室規模之使用具有孔徑為0.5毫米的篩子的鏈磨機研磨所得到的纖維素胺基甲酸酯。二種不同的纖維素胺基甲酸酯樣本之品質的特性分析係基於下列步驟：藉由將經研磨的粉末漿液化並且溶解在鋅酸鈉(氧雜環己烷鋅)溶液中，使目標纖維素胺基甲酸酯含量為 $6.5\pm 0.2\%$ ，氫氧化鈉含量為 $6.5\pm 0.2\%$ ，而將由胺基甲酸酯化方法所得到的纖維素胺基甲酸酯進一步溶解，

用於製備相應的纖維素胺基甲酸酯紡絲原液(纖維素胺基甲酸酯溶液)。

樣本	纖維素胺基甲酸酯(清洗後的乾粉末)		纖維素胺基甲酸酯紡絲原液(溶液)	
	總氮含量(N %)	水不溶性部分 (%)	K <sub>w</sub>	K <sub>R</sub>
Kahl裝置	1.8	95.8	300	190
鎚磨機	1.7	94.9	160	90

表 2

【0057】從表2可以看出，藉由根據本發明之具體態樣，與使用鎚磨機裝置製備的樣本相較，使用Kahl裝置的機械性地加工產生了略高的取代度，該取代度係藉由經清洗並且乾燥的纖維素胺基甲酸酯樣本的總氮含量和水不溶性部分的含量來測量。KW值和KR指數(KR相當於經黏度校正的KW值)表示纖維素胺基甲酸酯溶液的可過濾性，數值愈低，則在所製得樣本溶液中發現的過濾器阻塞大小(>10微米)的非反應性顆粒的量愈小。因此，基於可過濾性分析，使用鎚磨機的機械性地預處理產生品質更好的纖維素胺基甲酸酯紡絲原液。

【0058】應該理解的是，所揭露的本發明之具體態樣不限於在本文中所揭露的特定結構、方法步驟、或材料，而是延伸到其如相關技藝的一般技術人士會認識到的等同物。亦應理解的是，本文中所採用的術語僅用於描述特定

具體態樣的目的，而無意於進行限制。

**【0059】** 本說明書通篇提到一個具體態樣 (one embodiment) 或具體態樣 (an embodiment) 意指關於該具體態樣所描述的特定特性、結構、或特徵被包括在本發明的至少一個具體態樣中。因此，在本說明書通篇不同處出現的用語“在一個具體態樣中 (in one embodiment)”或“在具體態樣中 (in an embodiment)”，不一定全都指的是同一個具體態樣。在使用術語諸如，例如，約或實質上來引用數值之處，也揭露了確切的數值。

**【0060】** 如在本文中所使用，為了方便，可在共同的列表中呈現複數個項目、結構元件、組成元件、及/或材料。然而，這些列表應被解釋為好像該列表的每個成員被分別定義為單獨且獨特的成員。因此，在沒有相反指示的情況下，這樣的列表中的個別成員不應僅基於其呈現在共同群組中而被解釋為同一列表中任何其他成員的事實上的等同物。此外，在本文中，本發明之各種具體態樣和例子可以與其各種組件的替代物一起參照。據了解，這樣的具體態樣、例子、及替代物不應被解釋為彼此事實上的等同物，而應被視為本發明之單獨且獨立存在的表現。

**【0061】** 再者，在一或更多個具體態樣中，可以任何合適的方式結合所描述的特性、結構、或特徵。在下列說明中，提供了許多具體細節，諸如長度、寬度、形狀等的例子，以提供本發明之具體態樣的徹底瞭解。然而，熟習相關技藝者將認識到，本發明可以在沒有一個更多個具體

細節的情況下，或是用其他方法、組件、材料等來實施。在其他情況中，未示出或詳細描述眾所周知的結構、材料、或操作，以避免模糊本發明的觀點。

**【0062】**雖然前述實施例在一或更多個特定應用中說明了本發明的原理，但是對於此項技藝中的一般技術者而言，在沒有運用創造能力且沒有背離本發明的原理和概念下，可以在形式、使用及實施細節上作出許多的修飾是顯而易見的。因此，除了如以下提出的申請專利範圍之外，無意限制本發明。

**【0063】**在本文件中，動詞“包含”及“包括”係用作為開放性限制，其既不排除也不要求還存在未敘述的特徵。除非另有明確陳述，附屬請求項中所敘述的特徵可互相自由組合。此外，應該理解的是，在本文件通篇中“一(a)”或“一(an)”，即單數形式，的使用，並不將複數排除在外。

#### 產業利用性

**【0064】**本發明的至少一些具體態樣，在用於紡織品工業的纖維素的管理和回收上以及在用於更廣泛的工業的原生纖維素的製備上發現了產業利用性。

引證列表

專利文獻

US 5410034 A

非專利文獻

Isogai, A. 及 Atalla, R.H. (1998). Dissolution of Cellulose in Aqueous NaOH Solutions. *Cellulose*, 5(4): 309-319.

Sobue, H., Kiessig, H. 及 Hess, K. (1939). The System: Cellulose-Sodium Hydroxide-Water in Relation to the Temperature. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, B43: 309.



## 【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種預處理再生棉花之方法，其包含下列步驟：

- 提供具有固體含量之混合物，其中該混合物具有以該組成物重量計至少 50 重量% 的最初固體含量，且該固體含量不超過以該組成物重量計的 75 重量%，該混合物包含
  - 纖維素，和
  - 具有 pH 值超過 7 之水，
- 將尿素添加到該混合物中，以及
- 將該混合物在 20 至 100°C 的溫度範圍內機械性地加工以打開該纖維素細胞壁的原纖維結構，該機械性地加工包含在連續機械混合裝置中進行剪切混合。

【請求項 2】根據請求項 1 之方法，其中該混合物具有以該組成物重量計至少 65 重量% 的最初固體含量，特別是高至以該混合物重量計的 71% 或 72% 或 73% 或 74%。

【請求項 3】根據請求項 1 之方法，其中該混合物係連續地饋入到該機械混合裝置中。

【請求項 4】根據請求項 1 之方法，其中該機械混合裝置具有自淨能力。

【請求項 5】根據請求項 1 之方法，其中該機械混合裝置係選自由刮磨機 (knife mill)、鎚磨機、球磨機、盤式磨機、壓粒機裝置及擠壓機所組成之群組。

【請求項 6】根據請求項 1 之方法，其中該機械混合裝置為壓粒機裝置。

【請求項 7】根據請求項 1 之方法，其中該機械混合裝置係選自由相對旋轉雙螺桿擠壓機、共軸旋轉雙螺桿擠壓機、多螺桿擠壓機、柱塞擠壓機、行星式擠壓機、連續班布里混合機、連續西格瑪(zigma)混合機、錐形擠壓機及其組合所組成之群組之擠壓機。

【請求項 8】根據請求項 1 之方法，其中該機械性地加工包含打開該纖維素細胞壁之原纖維結構。

【請求項 9】根據請求項 1 之方法，其中，將該混合物機械性地加工直至至少一部分的該纖維素被微原纖化。

【請求項 10】根據請求項 1 之方法，其中該水的 pH 值超過 7.2 或更高、典型地為 7.3 或 7.4、合適地為 7.5 或更高的水，並且隨意地包含經添加的氫氧離子。

【請求項 11】根據請求項 1 之方法，其中該水的 pH 為 10.0 或更高，較佳地，該 pH 為 10.5 或更高，隨意地，該 pH 在 7.0 至 14.0 的範圍內。

【請求項 12】根據請求項 1 之方法，其中該機械性地加工係在 20 至 80°C、合適地在 20 至 70°C、特別是在 30 或 40 或 50 或 60°C 進行。

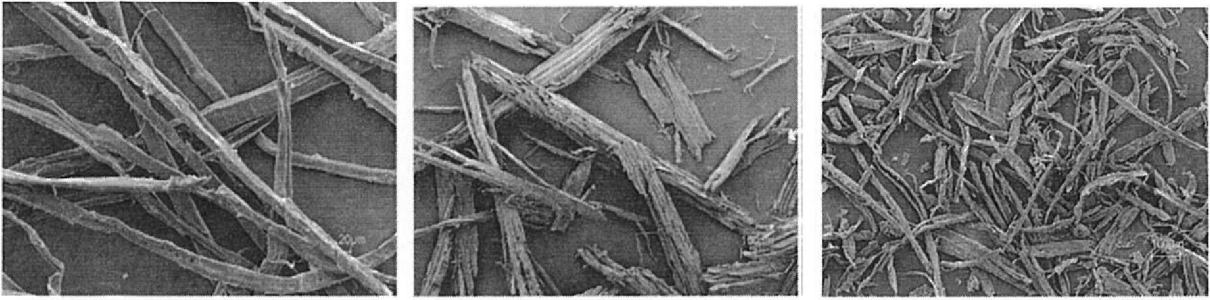
【請求項 13】根據請求項 1 之方法，其中，將該混合裝置冷卻，較佳用循環水冷卻。

【請求項 14】根據請求項 1 之方法，其中，將該混合物通過該擠壓機一或多次。

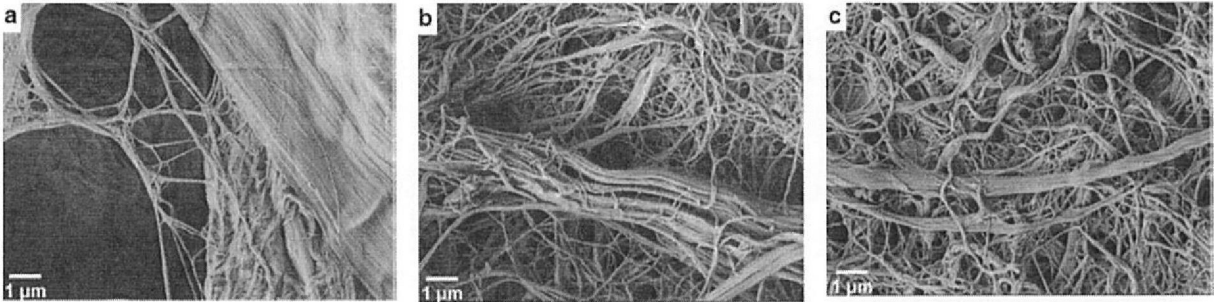
【請求項 15】根據請求項 1 之方法，其中，將該包含尿素的混合物加熱至範圍在 120 至 135°C 的第一溫度、典型地為 133°C，進一步加熱至範圍在 133 至 155°C 的第二溫度以形成纖維素胺基甲酸酯。

【請求項 16】根據請求項 15 之方法，其中，該纖維素胺基甲酸酯係經回收、清洗並且乾燥，其較佳係在低於 155°C 的溫度下，特別是在低於或等於 133°C 的溫度下。

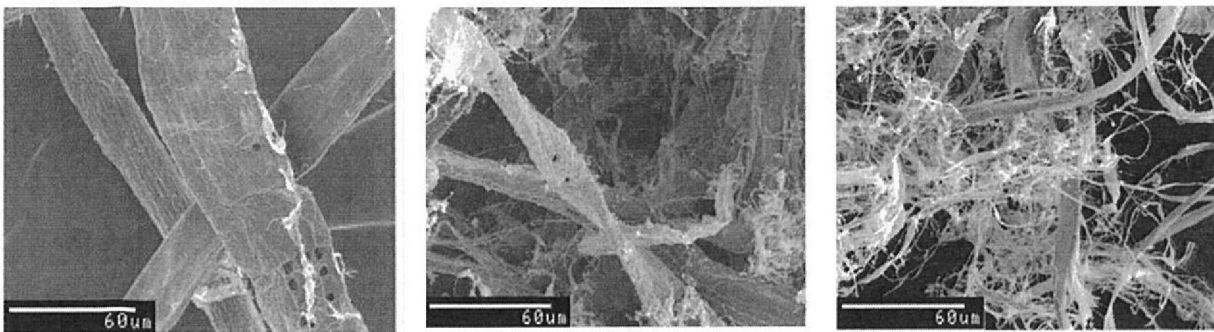
【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】



【圖 3】