



(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 I688692 B

(45)公告日：中華民國 109 (2020) 年 03 月 21 日

(21)申請案號：105140116

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 05 日

(51)Int. Cl. : **D21D1/02 (2006.01)****D21D1/20 (2006.01)**

(30)優先權：2015/12/04 歐洲專利局

15198088.5

(71)申請人：荷蘭商薩佩荷蘭服務有限公司 (荷蘭) SAPPI NETHERLANDS SERVICES B.V.
(NL)

荷蘭

(72)發明人：摩民 薩斯奇 MOMIN, SASCHI (GB) ; 詹森 亞德努斯 JANSEN, ADRIANUS
JOHANNES ERNST (NL)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

WO 2008/027096A1

WO 2014/009517A1

WO 2014/184438A1

審查人員：陳進來

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：3 共 33 頁

(54)名稱

降低奈米纖維素製造中之總體能量消耗的方法

(57)摘要

一種降低從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗的方法，其中該方法包含一中間步驟，當與無該中間步驟的方法相較時，該中間步驟降低總體能量消耗至少 50%。

A process for reducing the overall energy consumption in the production of nanocellulose dispersions from a base cellulosic material wherein said process comprises an intermediate step reducing the overall energy consumption by at least 50% when compared to a process lacking said intermediate step.

指定代表圖：

符號簡單說明：

3a, 3b, 3c,

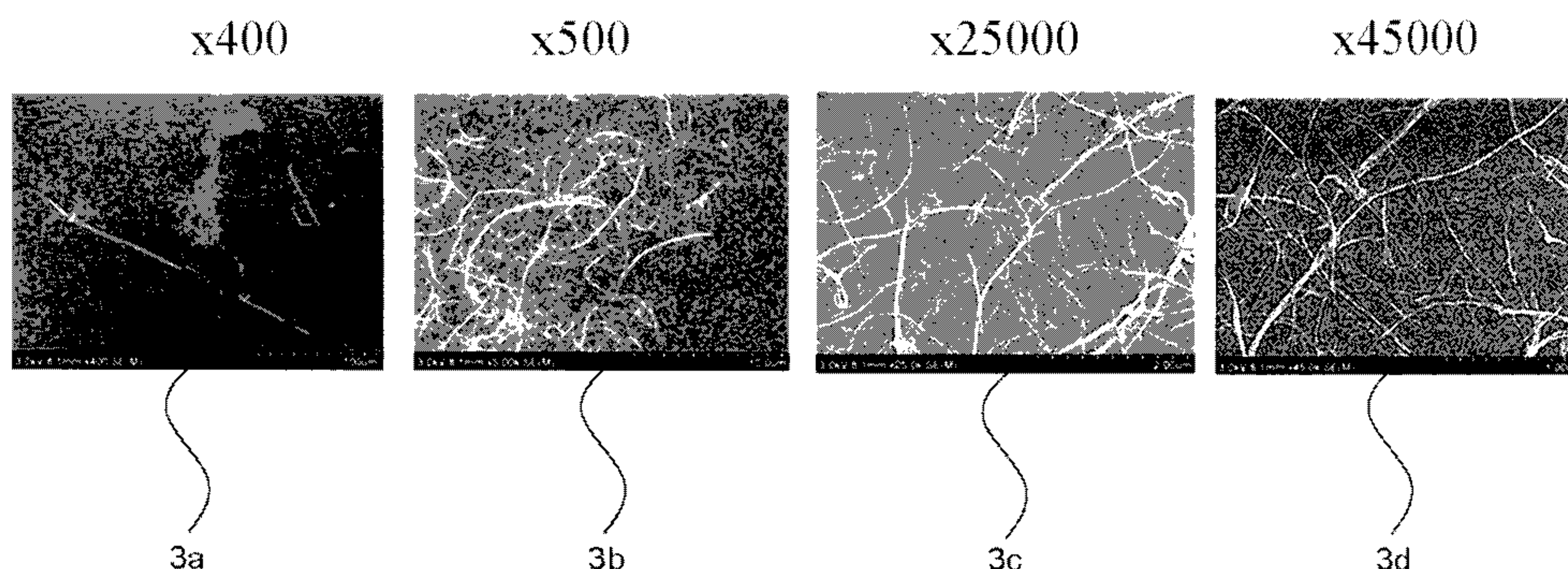
3d . . . 水凝膠中之
單一奈米纖維素原纖
維在不同放大倍率下
的 SEM 影像

圖 3

發明摘要

※申請案號：105140116

※申請日：105年12月05日

※IPC分類：

【發明名稱】(中文/英文)

降低奈米纖維素製造中之總體能量消耗的方法

Process to reduce the overall energy consumption in the production of nanocellulose

【中文】

一種降低從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗的方法，其中該方法包含一中間步驟，當與無該中間步驟的方法相較時，該中間步驟降低總體能量消耗至少 50%。

【英文】

A process for reducing the overall energy consumption in the production of nanocellulose dispersions from a base cellulosic material wherein said process comprises an intermediate step reducing the overall energy consumption by at least 50% when compared to a process lacking said intermediate step.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(3)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

3a，3b，3c，3d：水凝膠中之單一奈米纖維素原纖維
在不同放大倍率下的 SEM 影像

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

降低奈米纖維素製造中之總體能量消耗的方法

Process to reduce the overall energy consumption in the production of nanocellulose

【技術領域】

本發明係關於一種降低奈米纖維素分散液製造中之總體能量消耗的方法，以及關於進行該方法之設備。

【先前技術】

WO201/4009517 A1 揭示降低奈米纖維素分散液製造中之總體能量消耗的方法，在該方法中，待處理之基底纖維素材料係在曝露於均質機(諸如例如微流化機)中的高剪力或高壓處理之前在嗎啉或哌啶之膨脹溶液中膨脹。基底纖維素材料之膨脹容許降低在均質機中處理將該基底纖維素材料處理成奈米纖維素所需的能量。雖然該方法容許大幅降低奈米纖維素製造中之總體能量消耗，但其仍然需要進一步降低奈米纖維素製造中之能量消耗。

WO2012/089930 A1 揭示製造奈米纖維素之方法及設備，其中機械或化學漿粕係以低稠度引入具有始終小於 0.1 mm 的環形精製間隙且將該漿粕移動通過該精製機之連續但不同的精製區之圓錐形精製機。該漿粕可或可不藉

由引入在原始纖維素中以外的官能基，諸如羧甲基、醛、羧基(來自 TEMPO 氧化)或四級銨基，予以化學預處理。

WO2012/072874 A1 揭示製造奈米纖維素之方法及系統，其中低稠度之漿粕係在第一精製機中精製及沉澱，然後在低稠度下於第二粗砂表面精製機中精製。根據該案申請人，當與先前技術相較時，該方法能使能量成本降低 1/3。該等精製機可為圓錐形或磨盤精製機，而該漿粕可藉由將陽離子或羥甲基引入該纖維素來化學預處理，以降低該等精製機之能量消耗，因而降低奈米纖維素製造中的總體能量成本。

US 6,214,163 B1 揭示製造超微原纖化 (microfibrillated) 纖維素之方法，其中將事先攪打之漿粕通過摩擦設備(諸如 Masuko 之「Supergrinder」)以產生微原纖化纖維素，然後將該微原纖化纖維素在低稠度下通過高壓均質機(諸如「Nanomizer」)以產生具有平均纖維長度為 0.05 至 0.1 mm 之纖維素纖維的懸浮液。

WO2012/175806 A1 揭示製造奈米纖維素之方法及設備，其中機械或化學漿粕係以低稠度引入配備兩個具有小於 3 μm 之表面粗糙度的相對磨盤形成窄精製間隙之磨盤精製機。該等磨盤之窄精製間隙及粗糙度導致當與所使用之精製機為 Masuko 精製機的方法相較時更有效率的奈米纖維素製造，以及以 TEMPO 氧化該漿粕導致更有效率的奈米纖維素製造(即，在給定之精製機消耗的能量下之較高黏度)。

【發明內容】

本發明提供藉由增加使纖維素材料之均質化更有效率的中間處理步驟而容許降低從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗的方法。

根據本發明之降低從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗的方法提供依序包含下列步驟之方法：(i)在膨脹溶液中膨脹該基底纖維素材料直到達到預定膨脹量以形成經膨脹纖維素材料在該膨脹溶液中的分散液之步驟，(ii)由下述步驟構成之中間步驟：經由低或中剪力來碾碎該經膨脹纖維素材料之分散液以形成具有預定細度之經碾碎纖維素材料於膨脹溶液中的分散液，以及(iii)經由高剪力或高壓將該經碾碎纖維素材料之分散液均質化以形成奈米纖維素分散液的步驟。

本發明另外提供降低從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗的方法，其中該膨脹溶液為嗎啉、哌啶或其混合物之水溶液，較佳為包含 60 至 99%(以重量計)嗎啉、哌啶或其混合物，更佳為包含 70 至 95%(以重量計)嗎啉、哌啶或其混合物，最佳為包含 73 至 83%(以重量計)嗎啉、哌啶或其混合物。

本發明另外提供降低從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗的方法，其中經由低或中剪力來碾碎該經膨脹纖維素材料之分散液的步驟以形成經碾碎纖維素材料之分散液係在打漿機或精製機中進行，較佳係在

精製機中進行，更佳係在圓錐形或雙磨盤精製機中進行。

本發明另外提供降低從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗的方法，其中該方法在(ii)之後且在(iii)之前還包括步驟(iia)：添加某一數量之膨脹溶液，該膨脹溶液係經選擇以形成稠度比在步驟(ii)之該經碾碎纖維素材料於膨脹溶液中的分散液之稠度差 2 至 25 倍，或較佳係差 2 至 10 倍的經碾碎纖維素材料於膨脹溶液中的分散液。理想的是，如此經稀釋之經碾碎者的稠度係在 0.5 至 2.5% 之範圍。

本發明另外提供降低從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗的方法，其中在均質化步驟之前，將經碾碎纖維素材料之分散液的膨脹溶液換成水以形成經碾碎纖維素材料於水中之分散液，且在將所形成之經碾碎纖維素材料於水中的分散液均質化之步驟中所形成的奈米纖維素分散液係呈奈米纖維素水凝膠形式。

本發明另外提供降低從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗的方法，其中在均質化步驟之前，將經碾碎纖維素材料之分散液的膨脹溶液換成有機溶劑以形成經碾碎纖維素材料於有機溶劑中之分散液，且在將所形成之經碾碎纖維素材料於有機溶劑中的分散液均質化之步驟中所形成的奈米纖維素分散液係呈奈米纖維素有機凝膠形式，先決條件為該有機溶劑係經選擇以使其在標準條件下不會膨脹或溶解纖維素。在較佳實施態樣中，該有機溶劑為 C1 至 C6 醇，較佳為一元醇，諸如直鏈或支

鏈 C1-C6 烷基醇或 C5-C6 環烷基醇；多元醇，諸如 C2-C3 二元醇或三元醇(乙二醇、丙二醇或甘油)。

本發明另外提供降低從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗的方法，其中用以形成經碾碎纖維素材料於膨脹溶液中的分散液之該低或中剪力不超過 $7.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ，或為 10^5 至 $7.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ，或為 10^6 至 $7.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 及/或用以形成該奈米纖維素分散液之該高剪力為超過 $7.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ，或超過 $7.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 至 $1.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ，以及該高壓不低於 5000 psi，或不低於 5000 psi 至 65000 psi。

本發明另外提供根據上述方法所獲得之奈米纖維素分散液，其中至少 70% 該奈米纖維素分散液之纖維素纖維具有不超過 1.20 mm 之纖維長度及/或 5 至 30 nm 且最佳係在 5 至 20 nm 之範圍之平均原纖維寬度。

本發明另外提供根據上述方法所獲得之水凝膠，其中至少 70% 該奈米纖維素分散液之纖維素纖維具有不超過 1.20 mm 之纖維長度及/或 5 至 30 nm 且最佳係在 5 至 20 nm 之範圍之平均原纖維寬度。

本發明另外提供根據上述方法所獲得之有機凝膠，其中至少 70% 該奈米纖維素分散液之纖維素纖維具有不超過 1.20 mm 之纖維長度及/或 5 至 30 nm 且最佳係在 5 至 20 nm 之範圍之平均原纖維寬度。

本發明之其他實施態樣係於依附項中提出。

【圖式簡單說明】

本發明之較佳實施態樣係於下文參考圖式描述，其目的為說明本發明較佳實施態樣而不限制本發明。圖式中，

圖 1 顯示硬木亞硫酸鹽漿粕(100%山毛櫸)於水及 78% w/w 含水嗎啉(後者代表本發明之中間碾碎步驟)中之精製的比較「攪打曲線」資料(SR 游離度與比精製能量)。

圖 2 顯示方法示意圖，其中步驟(i)、(ii)及(iii)分別對應於膨脹步驟、碾碎步驟及均質化步驟。膨脹步驟使用混合機(2a)，碾碎步驟使用精製機(2b)，以及均質化步驟係在微流化機(2c)中進行。

圖 3 顯示在根據本發明方法所獲得之水凝膠中的單一奈米纖維素原纖維在不同放大倍率(x400、x500、x25000、x45000)下之 SEM 影像(3a、3b、3c、3d)。

【實施方式】

在本發明內容中，詞句「從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗」意指操作從基底纖維素材料製造奈米纖維素所需要的設備(在大部分情況下為精製機及/或微流化機)所需之能量。

在本發明內容中，本文所使用之用語「奈米纖維素」包括(可互換使用之)用語「奈米原纖化纖維素」或「NFC」，且係指特徵為具有長形、縱橫比 >1 且平均長度在 15 至 1200 nm 之範圍，較佳在 50 至 1000 nm 之範圍，更佳為 70 至 800 nm 之纖維素粒子。平均厚度較佳係在 3 至 200 nm 之範圍，較佳係在 5 至 100 nm 之範圍，更佳係

在 5 至 30 nm 之範圍，及最佳係在 5 至 20 nm 之範圍。奈米纖維素可為化學衍生或其可為非化學衍生、或天然的，就本發明目的而言，較佳係該奈米纖維素為天然奈米纖維素。

在本發明內容中，用語「天然奈米纖維素」係指未經化學衍生且包含纖維素 I 同質異晶之基本上化學完整域 (chemically intact domain) 或由其組成的奈米纖維素。

在本發明內容中，用語「稠度」係指根據漿體或分散液之總重計的以該漿體或分散液重量計之纖維素的固體含量。

在本發明內容中，本文所使用之用語「基底纖維素材料」包括但不局限於下列類型：微晶型纖維素、微生物型纖維素、從海洋或其他無脊椎動物衍生之纖維素、木漿、化學(溶解)漿粕、天然生質(呈植物纖維、莖或殼形式)及纖維素人造纖維，諸如輪胎簾布，及其他纖維素 II 來源，諸如絲光化纖維素(mercerised cellulose)。該基底纖維素材料可藉由或可不藉由例如羧甲基、羧基化、氧化、硫化或酯化而化學衍生。

適用於根據本發明方法之基底纖維素材料較佳為木漿，諸如例如化學木漿或再循環木漿。其他基底纖維素材料可選自微晶型纖維素，例如得自 FMC Corporation 之 Avicel PH-101，以及紡織品或工業用紡織品纖維，例如 Cordenka GmbH 以商標 Cordenka 700 (Super 3) 供應者，可用作基底纖維素材料之起始來源。木漿可源自於經研磨

木材纖維、再循環或次生木漿纖維、經漂白及未經漂白之木材纖維。軟木及硬木二者均可使用。此外，適用之生質材料(諸如蔗渣及竹子)亦可用作基底纖維素材料之來源。

在膨脹溶液中將基底纖維素材料膨脹的步驟中，該基底纖維素材料較佳係與該膨脹溶液混合成預定稠度。基底纖維素材料及膨脹溶液之量原則上可自由調整，但較佳係調整該基底纖維素材料與膨脹溶液之稠度以使所得之經膨脹纖維素材料具有適於在碾碎設備中有效率處理的稠度。通常，市售碾碎設備可在 2 至 15% 或 2 至 10% 之稠度運作。例如，在碾碎設備為精製機之情況下，已發現介於 2 至 6% 之稠度是合用的。熟習本領域之人士將理解如何調整膨脹溶液及基底纖維素材料之量以達到在該經膨脹纖維素材料中之所希望目標稠度。

用語「膨脹溶液」係指膨脹劑之水溶液、純膨脹劑或膨脹劑於有機溶劑中之溶液。

用語「膨脹劑」係界定為可中斷晶粒間鍵結或可中斷晶粒間及部分(即，不完全)通常存在基底纖維素材料中之晶粒內鍵結二者的化合物或其組成物。

僅中斷晶粒間鍵結(及最多將最小程度地影響晶粒內結構)的膨脹劑只會導致不受所使用之反應條件影響的膨脹。此等膨脹劑永遠不會導致基底纖維素材料完全溶劑合作用(其為晶粒內鍵結顯著或完全中斷的結果)。膨脹程序取決於交互作用條件。

能中斷晶粒間鍵結及晶粒內鍵結二者的膨脹劑會導致

受反應條件影響的膨脹(最多部分但不完全中斷晶粒內鍵結)或溶劑合作用(完全中斷晶粒內鍵結)。如此，反應條件的選擇將決定獲得膨脹或溶劑合作用。就本發明而言，當使用亦可能部分中斷晶粒間鍵結之膨脹劑時，適合之反應條件(例如濃度、溫度、反應時間)必須經選擇以僅獲得膨脹(即，僅獲致晶粒間鍵結中斷或獲致晶粒間鍵結中斷及僅部分(但不完全)晶粒內鍵結中斷)，但防止完全溶劑合作用。晶粒內鍵結完全中斷是不想要的狀況，且在本發明中必須防止。

適用之膨脹劑可為有機或無機膨脹劑或其混合物(純形式或其溶液)。據瞭解，膨脹劑可為固體或液體。固體膨脹劑可溶解或懸浮於一或多種適用溶劑(諸如水或有機溶劑)，液體膨脹劑可以純形式使用或以一或多種溶劑(諸如水或有機溶劑)進一步稀釋以形成膨脹溶液。

典型無機膨脹劑包括無機基底，諸如無機鹵化物，其為無機金屬鹵化物或無機擬金屬鹵化物或無機氫氧化物。

典型有機膨脹劑可包括本技術中所揭示的任何有機膨脹劑，詳見例如 *The Polymer Handbook* 第 3 版，1989 年 (J Wiley & Sons 出版，J Brandrup & EH Immergut 編) 中所引用，更具體係在「*Properties of Cellulose Materials*」章節內，具體而言係在「*Solvents for Cellulose*」部分。

適用於本發明之膨脹劑包括但不局限於(i)為僅膨脹晶粒間區域之纖維素非溶劑的膨脹劑，諸如嗎啉、哌啶等，以及(ii)可膨脹晶粒間及部分(但非完全)晶粒內區域二者之

膨脹劑。後者膨脹劑中之一些在特定反應條件下亦可作為纖維素溶劑(其並非本發明目的所希望的)。可膨脹基底纖維素材料之晶粒間及部分(但非完全)晶粒內區域二者的適用膨脹劑可為鹼金屬氧化物、鹼金屬氫氧化物(例如氫氧化鉀、氫氧化鋰)、鹼土金屬氧化物、鹼土金屬氫氧化物、鹼矽酸鹽、鹼鋁酸鹽、鹼碳酸鹽、鹼硫氰酸鹽、鹼土硫氰酸鹽、鹼鹵化物(例如，氯化物、氟化物、溴化物)、胺，包括脂族烴胺，較佳為低碳脂族胺(例如，三甲胺、三乙胺)、銅乙二胺、氨、氫氧化銨；氫氧化四甲銨；氫氧化三甲基苯甲基銨；氯化鋰；三級胺氧化物(例如，N-氧化 N-甲基嗎啉)、離子液體(例如，乙酸 1-乙基-3-甲基咪唑鎘)、脲及其混合物；鋅銨錯合物、氯化鋅、銅銨錯合物、銀銨錯合物、氫氧化鋇、氫氧化鋇等，或其混合物。

適用之膨脹劑的混合物包括有機膨脹劑與無機金屬鹵化物或擬金屬鹵化物之混合物，例如硫氰酸鈉與乙二胺之混合物。

從用於本發明之膨脹劑範圍排除者是什麼酸鹵化物，例如氫氯酸，以及慣用無機酸，例如硫酸、磷酸及硝酸。

在較佳實施態樣中，膨脹劑為嗎啉、哌啶或其混合物之水溶液，該水溶液包含 60 至 99%(以重量計)之嗎啉、哌啶或其混合物、或 70 至 95%(以重量計)之嗎啉、哌啶或其混合物，更佳為 73 至 83%(以重量計)之嗎啉、哌啶或其混合物。

在其他實施態樣中，液體有機膨脹劑為 N-氧化 N-甲基嗎啉。較佳的，N-氧化 N-甲基嗎啉係以高於 50%，較佳係高於 70%，但低於 81%之濃度，在高於 80°C，較佳係高於 85°C 之溫度使用。對 N-氧化 N-甲基嗎啉(NMMO)而言之最佳條件係濃度為 78% w/w 與 85°C。高於此等條件(82% w/w 及 85°C)，其表現為基底纖維素材料之溶劑。

據瞭解，熟習本領域之人士將明白，適合的反應條件(諸如膨脹劑之濃度)係取決於膨脹劑的選擇及其作為纖維素膨脹劑之潛力。特別是，當使用亦為公認的纖維素溶劑之膨脹劑時，必須在低於其溶解濃度及/或溫度下使用(此為本技術中已知，詳見例如，詳見例如 *The Polymer Handbook* 第 3 版，1989 年(J Wiley & Sons 出版，J Brandrup & EH Immergut 編)中所引用，更具體係在「Properties of Cellulose Materials」章節內，具體而言係在「Solvents for Cellulose」部分)，以使其作為纖維素膨脹劑，即，在完全中斷基底纖維素材料中所有晶粒內鍵結及其所形成的溶解階段之前。

較佳應避免溶劑合作用，原因是晶粒內鍵結完全中斷會導致基底纖維素材料之粒子內的奈米纖維素域之結晶結構破壞。

膨脹程度可以各種不同方式決定。在本發明內容中，已發現膨脹程度係根據系統中之基底纖維素材料的相體積分率相對於懸浮於水中之相同基底纖維素材料(該纖維素係呈適於經由所希望的機械技術處理之粉末形式)的相體

積分率表觀增加而合宜地界定。

為了量化給定之膨脹劑或膨脹溶液的有效性(即，膨脹程度)，可將呈粉末形式之基底纖維素材料(1.0 g)秤入 20 ml 之玻璃閃爍小瓶，並藉由微量吸管裝置添加所關切的液體膨脹劑或膨脹溶液。然後經由手動攪動混合該系統以使該基底纖維素材料分散在膨脹劑或膨脹溶液之連續相中並容許其在 20°C 平衡 24 小時。

預期該基底纖維素材料不會成為分子分散鏈之真溶液的一部分，而是經由分子間及分子內氫鍵結中斷促進而吸收某一比例之該連續相。然後藉由具有 1 mm 之刻度的尺目視/肉眼估算所得之經膨脹纖維素粒子(及相關之間隙流體)的表觀相體積分率，上層相之高度(液態纖維素， $h_{\text{上層}}$)及下層相(經膨脹纖維素粒子， $h_{\text{下層}}$)之高度係估算至最接近的 0.01 mm。使用圓筒形之閃爍小瓶(恆定直徑/橫斷面積)合宜地容許從所測量之相高度簡單估算纖維素相體積分率 $v_{\text{單元}}$ ($v_{\text{單元}} \approx h_{\text{下層}} / (h_{\text{上層}} + h_{\text{下層}})$)。然後，表觀膨脹指數 S 係由膨脹溶液之體積分率相對於去離子水的比來界定 ($S = v_{\text{單元}}(\text{膨脹溶液}) / v_{\text{單元}}(\text{水})$)。

或者，當對於所關切的膨脹溶液而言適當時，膨脹程度可在超過環境之溫度下培育之後測定。在各情況下，可使用去離子水代替膨脹溶液來製備相同標準樣本。

為了減少奈米纖維素製造中之總體能量消耗，可選擇特徵為如前文所界定之膨脹指數 S 係介於 1 與 10，以介於 1.5 與 3 之值為最佳的膨脹溶液。

在膨脹溶液中將基底纖維素材料膨脹直到達到預定膨脹量以在該膨脹溶液中形成經膨脹纖維素材料的分散液之步驟可在適用容器，諸如例如配備有攪動工具(例如葉輪)之溫控容器中進行。

預定膨脹量係藉由在適用容器中，在使聚集體崩解之恆定或間歇式攪動之下，組合(較佳為逐漸組合)膨脹溶液與基底纖維素材料，並形成基底纖維素材料於膨脹溶液中之分散液而獲致。

如此形成之基底纖維素材料於膨脹溶液中的分散液達到預定膨脹量並形成經膨脹纖維素材料在膨脹溶液中之分散液所需之時間將視基底個別膨脹溶液以及溫度及基底纖維素材料於膨脹溶液中之分散液所曝露的攪動程度而定。通常，當藉由延長膨脹無法達到進一步膨脹時即達到最佳膨脹量，每個實例均很容易藉由單一次實驗評估最佳膨脹量。在膨脹溶液為包含 60 至 99%(以重量計)嗎啉的水溶液且基底纖維素材料為微晶型纖維素之情況下，在 25°C 使用以 10 000 RPM 操作之轉子-定子混合機達到最佳膨脹所需的時間量係介於 10 與 20 分鐘。另一方面，在 25°C 下使用化學溶解漿粕而無攪動需要在包含 60 至 99%(以重量計)嗎啉的水溶液中膨脹兩小時。

在將基底纖維素材料膨脹的步驟之後，本降低奈米纖維素分散液製造中之總體能量消耗的方法包括下述步驟構成之中間步驟：經由低或中剪力來碾碎該經膨脹纖維素材料之分散液以形成具有預定細度之經碾碎纖維素材料於膨

脹溶液中的分散液。所施加之低或中剪力對應於較佳不超過 $7.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ，或為 10^5 至 $7.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ，或為 10^6 至 $7.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ，及較佳為 4.0×10^6 至 $7.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ，及更佳為 $6.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 至 $7.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 之剪力。或者，亦可使用 4.0×10^6 至 $6.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 之剪力。

預定細度可例如表示為 Schopper-Riegler (SR) 值。在一實施態樣中，根據本發明方法可用之細度可為根據 ISO 5267/1 測定時超過 75，或為 75 至 95，或為 75 至 90 之值。

經膨脹纖維素材料之分散液或可作為原獲得狀態使用，及若必要，較佳可調整至不超過 10% 或 0.1 至 10% 之稠度，更佳係調整至 2 至 6% 之稠度，及最佳係調整至 3 至 5.5% 之稠度，以提高碾碎設備之能量效率。經膨脹材料之分散液的稠度調整可藉由將部分膨脹溶液蒸發以提高稠度或用膨脹溶液稀釋以降低稠度來進行。

使用低或中剪力之碾碎作用可藉由經由碾磨、研磨、攪打、音波處理或任何其他方式機械式處理以釋放纖維素基底材料之奈米原纖維及/或奈米晶體的適用碾碎設備進行。尤其是，可利用任何類型之碾磨機或物理性分離纖維的裝置。此等碾磨機在業界為人熟知，且包括但不局限於 Valley 打漿機、單磨盤精製機、雙磨盤精製機、圓錐形精製機(包括廣角及狹角型)、圓筒形精製機及其他相似碾磨或研磨設備，不包括高壓或高剪力均質機，諸如通常以高剪力操作之微流化機。詳見例如 Smook, Handbook for

Pulp & Paper Technologists, Tappi Press, 1992; 及 Hubbe 等人, "Cellulose Nanocomposites: A Review", BioResources 3 (3), 929-980 (2008)。較佳的, 用低或中剪力處理係使用諸如圓錐形或雙磨盤精製機之精製機進行。在碾碎設備為精製機之情況下, 該精製機間隙係視葉尖速度及填充間隙而定。就填充間隙在 0.01 mm 至 0.3mm 之範圍且轉子直徑為 0.825 m 的精製機而言, 當在 1000 至 1500 rpm 之旋轉速度操作時, 剪力係在 $1.4 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 至 $7.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 之範圍。

在該精製機中, 移除纖維素纖維之初生壁, 從而曝露較小之纖維素微原纖維。此係藉由先前基底纖維素材料之膨脹而簡化, 且具有達到給定細度需要對精製機輸入之能量較少的效果。根據本案申請人的發現, 當與僅組合膨脹與經由高剪力或高壓均質化以達成相同細度所需之能量消耗相較時, 藉由組合第一膨脹然後在通過高剪力或壓力均質化之前使用低或中剪力所造成的能量消耗降低係在 50 至 80% 之範圍。

精製程度可以所製造之經碾碎纖維素材料的分散液之細度測量, 且可以 Schopper-Riegler (SR) 度數或加拿大標準游離度 (Canadian Standard Freeness) 表示。當根據 ISO 5267/1 測定時, 適用之細度對應於超過 75 之 °SR 值, 或為 75 至 95, 或為 75 至 90。

一旦達到預定細度且已調整經碾碎纖維素材料之分散液的稠度, 該經碾碎纖維素材料之分散液或以原樣經由高

剪力或高壓均質化以形成奈米纖維素分散液，或該經碾碎纖維素材料之分散液的膨脹溶液事先交換為有機溶劑或水以形成經碾碎纖維素材料在該有機溶劑或水中之分散液。

在使用有機溶劑之情況下，該有機溶劑係經選擇以使其無法在標準條件(25°C，1 大氣壓)下膨脹或溶解纖維素。有機溶劑可為甲醇、乙醇、異丙醇或正丙醇；丁醇、戊醇或己醇之任何位置異構物；環己醇或環戊醇、乙二醇、丙-1,2-二醇、丙-1,3-二醇或甘油。

經由高剪力或高壓將經碾碎纖維素材料之分散液均質化以形成奈米纖維素分散液的步驟可使用本技術中已知的慣用技術進行，諸如高剪力、微流化(例如，裝配有兩個串聯之室的 M110-EH 微流化機處理器)、高壓均質化(例如，NanoDeBee 高壓均質機 (BEE International Inc)、ConCor 高壓/高剪力均質機(Primary Dispersions Ltd))、受控制流體動力孔洞化(例如，使用 Arisdyne Systems 受控制流孔洞化裝置)及高摩擦力(例如，Super MassColloider 膠體/摩擦碾磨機(Masuko))、及其組合。

高壓或高剪力均質機仰賴在經碾碎纖維素材料之分散液內產生高機械應力以獲致分解成所希望的奈米纖維素。此係藉由將經碾碎纖維素材料之分散液泵抽通過如流體動力學領域中所界定之明確微流交互作用室(實際上為對應於受限流之狀態)而獲致。

在本發明內容中，用語「微流」係指受限流幾何形狀或交互作用室，其中與流之方向正交的寬度小於 500 微

米，較佳係介於 400 與 50 微米。常見的交互作用室設計包括突然收縮(軸對稱或矩形槽)、Z 形幾何形狀(在流徑中突然反曲)及 Y 形幾何形狀(其中該流係分流及作為碰撞/相對射流重組)。上述交互作用室設計各者均視為產生複雜流，其中運動學係使剪力及拉伸效應二者共存(及因此無法在此類型之複雜流中界定單一剪切速率值)。該狀態明顯與所謂流變流(rheometric flow，其中剪切速率、剪應力及邊界條件係明確界定)明顯不同，容許將材料性質(諸如黏度及第一正剪應力差異)指派為該流體之特徵值。此外，涉及流體之流線會聚/加速的幾何形狀(收縮、Z 形幾何形狀)或停滯點產生(Y 形幾何形狀/相對射流)的特徵係在流場內之高拉伸或延伸分量，其對機械纖維化之效率及分散混合有重要貢獻(但亦進一步使該方法之剪切速率的界定進一步複雜化)。

在本發明範圍內使用高剪力均質機之情境下的用語「高剪力」最佳係經由在 50 微米半徑(R)之軸對稱毛細管(其可視為用於例如 M110-EH 微流化機上之 Z 形幾何形狀的一部分)中之剪切速率的說明實例闡明。觀察一批分散於 80:20 體積%之嗎啉:水(500 ml)中的 MCC (5.0g，Avicel PH-101)在 2 分鐘內以 25000 psi 之操作壓力(P)通過此種幾何形狀。此對應於體積流率(Q)為 4.16 ml min^{-1} ，因此剪切速率(假設為穩定流且該流體之剪切稀化無容差)為 $42.4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。

在毛細管(Poiseuille)流中之剪切速率($\dot{\gamma}$)可經由下式合

宜地估算：

$$\dot{\gamma} = \frac{4Q}{\pi R^3}$$

在例如於 M110-EH 微流化機中之流為脈動性質之情況下，此部分之交互作用幾何形狀中的剪切速率之真實峰值會遠遠較高。因此，就本發明目的而言，高剪力均質機型之處理設備的操作範圍係介於 $8.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 與 $102 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (如前文界定) 以及 5000 psi 至 60000 psi，最佳係介於 $34 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 與 $72 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ (如前文界定) 以及 20000 psi 至 42500 psi。

通常，從經碾碎纖維素材料之分散液形成奈米纖維素分散液所需的高剪力為不超過 $7.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ ，或為超過 $7.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 至 $1.5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ ，且高壓為不低於 5000 psi，或不低於 5000 psi 至 65000 psi。

當與省略中間碾碎步驟之方法相較，這三個將該纖維素材料膨脹、碾碎及均質化以獲得奈米纖維素的步驟之串級使總體能量消耗大幅降低至 1/2 至 1/3。換言之，投入中間碾碎步驟之能量造成均質化步驟中之能量消耗降低，該能量消耗降低超出投入該中間步驟的能量，因而有效降低該方法的總體能量消耗。

在根據本發明方法中所獲得之奈米纖維素具有凝膠外觀，其中該奈米纖維素係作為在液體中之分散液形式存在，視方法而定，該液體可為水、有機溶劑或膨脹溶液。

視其所欲用途而定，該奈米纖維素分散液然後可進一

步處理成粉末形式或以凝膠形式使用。

實施例

實施例 1—藉由在膨脹溶液中之高剪力均質化作用從木漿製備奈米纖維素分散液

藉由刀式碾磨原供應狀之片材製備呈粗粉末(標稱尺寸~5mm)形式亞硫酸鹽木漿(100%山毛櫸原料)，並在 78% w/w 含水嗎啉之膨脹溶液中製成漿體。該漿體之稠度固定在 1%固體，並使用實驗室轉子定子混合機(Ultra Turrax, IKA)混合該系統 10 分鐘，已發現 10 分鐘為提供漿粕粒子崩解的充足時間，製得目視均勻外觀。

然後使用配備有串聯配置之 200 μm 的陶瓷輔助處理模組及 100 金剛石相互作用室之 M-110-EH 微流化機處理器(IDEX Corp.)對 500 ml 整分部分之如此獲得的漿粕漿體進行高剪力均質化製程。操作壓降設為 25000 psi (1724 巴)。先前發現此操作壓力在最少處理遍數下製造具有必要品質(平均原纖維寬度、流變性、無大型漿粕纖維殘留物)之纖維素奈米原纖維方面而言最有效。於下文簡要概述如此製造之纖維素奈米原纖維的品質之示性方法。

進行光學顯微鏡分析以提供污染所希望之奈米級產物的母料漿粕纖維之較大堅固片段的量之定性量度。簡而言之，在膨脹溶液中之小整分部分(~2g)的纖維素奈米原纖維漿體係在該方法的適當階段取出並藉由添加去離子水(8 g)稀釋。於其中添加剛果紅(Congo Red stain)溶液(於水中

0.1%，1 滴)，並充分混合該樣本。使用裝配攝影機之 Leitz DMRX 光學顯微鏡進行數位成像(x 200)。進行漿粕纖維殘留物(尺寸通常為~20 μm ，染成深紅色)之存在及量的定性目視評估，並參考一組標準影像指派適當描述詞。所希望產物(纖維素奈米原纖維)之組分原纖維太小而無法藉由光學顯微術解析，且因廣泛區域染成淺粉色，通常存在該材料之大型絮凝物。

掃描電子顯微術係使用 Hitachi S-4800 場發射掃描式電子顯微鏡以某一範圍之放大倍率進行。成像用樣本係藉由使用去離子水稀釋在該處理之適當階段取樣的整分部分漿體以提供近似濃度為 0.001%固體來製備。然後將經稀釋之樣本(20 μl)施加至白雲母磨盤(直徑為 9.9 mm，厚度為 0.22 至 0.27 mm，Agar Scientific，UK)並在引入該儀器之前在減壓(700 毫巴)下乾燥至少 12 小時。影像分析係使用 ImageJ 軟體(公眾領域)以足以容許人工取得原纖維寬度之統計近似數(> 600)的最大放大倍率(x 45000)拍攝之顯微圖的適當選擇上進行。結果表示為該樣本的平均原纖維寬度。

振盪剪切流變測定法係在 AR 1500 受控制之應力流變計(TA Instruments)上使用各製成具有齒狀表面以消除壁滑造成的誤差之特殊設計的杯及懸錘(同心圓筒)進行。內懸錘之直徑為 28 mm，外杯之直徑為 32 mm。頻率掃描實驗係在經選擇以完全在樣本的線性黏彈性區內的固定應變幅度下進行，以逐步方式將頻率降低至 100 至 0.01 rad s^{-1}

範圍內。採用在 50 rad s^{-1} 的儲存模數 G' 之值作為該樣本稠度代表。

隨後如上述製備一系列 500 ml 整分部分之漿粕纖維漿體，操作壓降設為 25000 psi 且將處理遍數改變成最多 10 次。有關隨著經由 M-110-EH 處理遍數變化所製造之纖維素奈米原纖維的品質，來自樣本示性的結果彙總於表 1。

表1 - 經由高剪力處理在膨脹溶液中以不同處理能量消耗所製備之奈米纖維素分散液的示性資料

處理遍數 M-110-EH	能量消耗 (kWh/公噸)	大型堅固片段之存在 (定性)	於 50 rad s^{-1} 之儲存模數 / Pa	平均原纖維寬度 (SEM) / nm
3	840	高	89	51.3
4	1120	中	350	35.6
5	1400	中	635	27.1
6	1680	低	715	21.0
7	1960	低	840	20.5
8	2240	極低	1070	14.7
9	2520	無	1090	14.6
10	2800	無	1120	14.2

供此等實例內容中參考目的用之纖維素奈米原纖維的基準品質係採用經由 M-110-EH 處理 9 遍之後者，其相關

處理能量消耗為 2520 kWh/公噸。該基準品質係根據大致上無大型漿粕纖維殘留物及達成約小於 15 nm 之目標平均原纖維寬度來判定。

實施例 2

藉由刀式碾磨原供應狀之片材製備的呈粗粉末(標稱尺寸~5mm)形式亞硫酸鹽木漿(100%山毛櫸原料)係藉由在封閉式水力製漿單元中混合 20 分鐘(容許漿粕粒子崩解的充足時間)而在 78% w/w 含水嗎啉之膨脹溶液中製成漿體。該漿體之稠度固定為 5%固體。然後將該漿體循環通過 OptiFiner RF1 試驗性規模精製機(Valmet)。在膨脹劑中碾碎之製程全期中定期取得漿粕漿體之樣本。在精製期間之碾碎程度係藉由監測漿體游離度及根據 ISO 5267/1 指派 Schopper Riegler (SR)值來示性。該方法之對應能量消耗係根據比精製能量(SRE)指派，其係應用 Wulsch 及 Flucher 的作品及隨後之 Brecht 及 Siewert 所發展的比邊緣負載(Specific Edge Load)法而測定。亦製備使用水作為處理介質之另一相同稠度(5%固體)的樣本以供比較，及進一步說明 78% w/w 含水嗎啉膨脹溶液在精製期間促進漿粕纖維碾碎的功效。隨著比精製能量而發展的漿粕漿體之游離度係繪於圖 1 且資料列表於表 2。

表 2

於 H ₂ O 中精製(中間碾碎步驟) – OptiFiner RF 1 (Valmet)		於78% w/w 含水嗎啉(膨脹溶液) 中精製 – Optifiner RF 1 (Valmet)	
比精製能量 (kWh/公噸)	SR 游離度	比精製能量 (kWh/公噸)	SR 游離度
0	13	0	38
92.4	45	13.9	45
184	82	44.9	60
		91.9	81

藉由添加 78% w/w 含水嗎啉 (400 g) 將在如上述 OptiFiner RF1 中接受 91.9 kWh/公噸之比精製能量的碾碎之漿粕漿體的整分部分 (100 g) 稀釋至稠度為 1% 固體。然後各者係藉由重複通過 M-110-EH 微流化機處理器 (組態如實施例 1) 來進行另外的高剪力均質化步驟。各樣本係使用實施例 1 所界定的方法，根據存在堅固漿粕纖維片段、流變性 (G' 為 50 rad s^{-1}) 及平均原纖維寬度 (SEM) 來示性，且結果於表 3 表示為隨總體能量消耗 (中間碾碎作用 + 高剪力均質化作用) 變化。當與實施例 1 之基準條件 (9 遍，M-110-EH) 相較時的總體能量消耗降低 % 係彙總於表 4。

表3 - 經由組合膨脹、精製(中間碾碎步驟)及高剪力均質化作用(M-110-EH微流化機處理器)所製備之奈米纖維素分散液的示性資料

能量消耗 (碾碎作用) (kWh/公噸)	M-110-EH 處理遍數 (高剪力 均質化作用)	能量消耗 (高剪力均 質化作用) (kWh/公噸)	總體能量 消耗/kWh /公噸	大型堅 固片段之 存在 (定性)	儲存模數, G' / Pa	平均 原纖維 寬度 (SEM) / nm
91.9	1	280	371.9	極低	1100	16.1
91.9	2	560	651.9	無	1270	14.5
91.9	3	840	931.9	無	1390	13.7

表4 - 經由組合膨脹、精製(中間碾碎步驟)及高剪力均質化作用(M-110-EH微流化機處理器)製造奈米纖維素分散液的總體能量消耗與經由根據實施例1之膨脹與高剪力均質化作用(M-110-EH微流化機處理器)方法製造奈米纖維素分散液的總體能量消耗之比較。

能量消耗 (碾碎步驟) (kWh/公噸)	M-110-EH 處理遍數 (高剪力均 質化步驟)	能量消耗 (高剪力均質 化步驟) (kWh/公噸)	總體能量消耗 (碾碎作用+ 均質化作用) (kWh/公噸)	根據實施例1 (省略碾碎步驟) 之總體能量 消耗/ (kWh/公噸)	總體能量 消耗降低 %
91.9	1	280	371.9	2520	85.2 %
91.9	2	560	651.9	2520	74.1 %
91.9	3	840	931.9	2520	66.6 %

總結

如此，從表 4 可看出，在從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之方法中，在膨脹的初始步驟之後，及在經由高剪力或高壓均質化以形成奈米纖維素分散液的最終步

驟之前引入精製步驟(即，中間步驟)容許大幅降低達到一定品質之奈米纖維素分散液所需的能量。當查看上述資料，當與省略中間精製步驟而僅仰賴高剪力均質化作用之方法(2520 kW/t)相較，藉由進行包括中間精製步驟之方法產生具有藉由 SEM 測定平均原纖維寬度為約 14.5 nm 的奈米纖維素分散液所需要的能量(651.9 kWh/t)可降低幾乎 75%。

【符號說明】

2a：混合機

2b：精製機

2c：微流化機

(i)：膨脹步驟

(ii)：碾碎步驟

(iii)：均質化步驟

3a，3b，3c，3d：水凝膠中之單一奈米纖維素原纖維在不同放大倍率下的 SEM 影像

申請專利範圍

1. 一種降低從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗的方法，其依序包含：

(i) 在膨脹溶液中膨脹該基底纖維素材料直到達到預定膨脹量以形成經膨脹纖維素材料在該膨脹溶液中的分散液之步驟，

(ii) 由下述步驟構成之中間步驟：經由低或中剪力來碾碎該經膨脹纖維素材料之分散液以形成具有預定細度之經碾碎纖維素材料於膨脹溶液中的分散液，以及

(iii) 經由在高剪力或高壓下將該經碾碎纖維素材料之分散液均質化以形成奈米纖維素分散液的步驟，

其中該方法在(ii)之後且在(iii)之前還包括步驟：將該經碾碎纖維素材料於膨脹溶液中的分散液之膨脹溶液與水或有機溶劑交換以形成具有預定細度的經碾碎纖維素材料在水或有機溶劑中之分散液，

先決條件為該有機溶劑係經選擇以使其在標準條件下不會膨脹或溶解纖維素。

2. 如申請專利範圍第 1 項之降低從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗的方法，其中該膨脹溶液為嗎啉、哌啶或其混合物之水溶液，且包含 60 至 99%(以重量計)嗎啉、哌啶或其混合物。

3. 如申請專利範圍第 1 項之降低從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗的方法，其中經由低或中剪力來碾碎該經膨脹纖維素材料之分散液的步驟以

形成經碾碎纖維素材料之分散液係在打漿機 (beater) 或精製機中進行，及 / 或經由高剪力或高壓將該經碾碎纖維素材料之分散液均質化的步驟係在高壓或高剪力均質機中進行。

4. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之降低從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗的方法，其中在將所形成之經碾碎纖維素材料於水中的分散液均質化之步驟 (iii) 中所形成的該奈米纖維素分散液係呈奈米纖維素水凝膠形式，及隨意地選擇水量以形成稠度與該經碾碎纖維素材料於膨脹溶液中的分散液之稠度相較時差 2 至 25 倍的在水中之經碾碎纖維素材料的分散液。

5. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之降低從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗的方法，其中在將所形成之經碾碎纖維素材料於有機溶劑中的分散液均質化之步驟 (iii) 中所形成的該奈米纖維素分散液係呈奈米纖維素有機凝膠形式，及隨意地選擇有機溶劑之量以形成稠度與該經碾碎纖維素材料於膨脹溶液中的分散液之稠度相較時差 2 至 25 倍的在有機溶劑中之經碾碎纖維素材料的分散液。

6. 如申請專利範圍第 5 項之降低從基底纖維素材料製造奈米纖維素分散液中之總體能量消耗的方法，其中該有機溶劑為直鏈或支鏈 C1-C6 一元烷基醇或 C5-C6 一元環烷基醇或 C2-C3 二元醇或 C2-C3 三元醇。

7. 如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之降低從基

底纖維素材料製造奈米纖維素分散液之總體能量消耗的方法，其中用以形成經碾碎纖維素材料於膨脹溶液中的分散液之該低或中剪力不超過 $7.5 \times 10^6 \text{s}^{-1}$ 及/或用以形成該奈米纖維素分散液之該高剪力為超過 $7.5 \times 10^6 \text{s}^{-1}$ ，以及該高壓不低於 5000 psi。

8. 一種水凝膠，其係為申請專利範圍第 4 項之方法所獲得，其中至少 70% 的該奈米纖維素分散液之纖維素纖維具有不超過 1.20 mm 之纖維長度及/或 5 至 30 nm。

9. 一種有機凝膠，其係依申請專利範圍第 5 項之方法所獲得，其中至少 70% 該奈米纖維素分散液之纖維素纖維具有不超過 1.20 mm 之纖維長度及/或 5 至 30 nm。

圖式

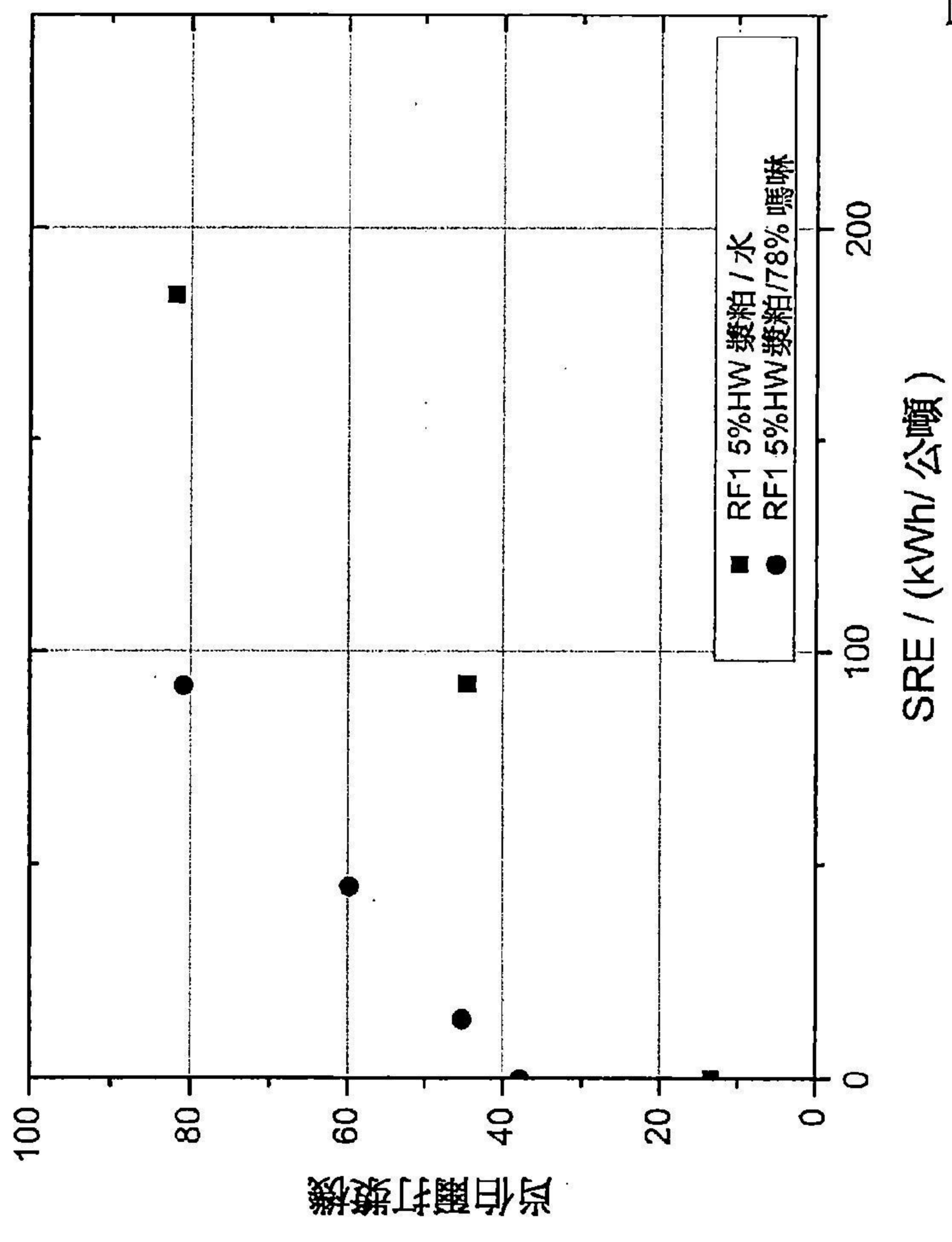


圖 1

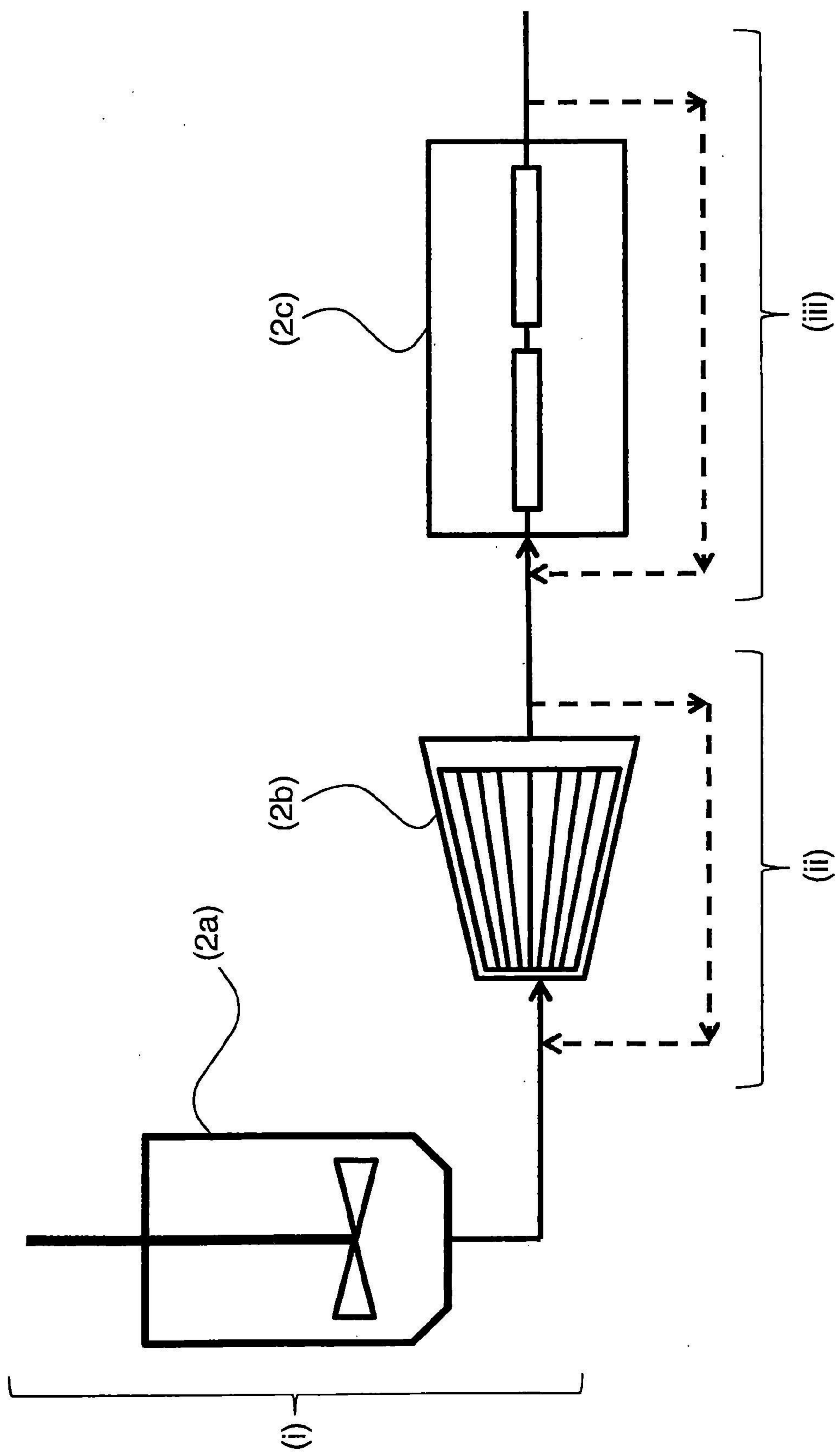


圖 2

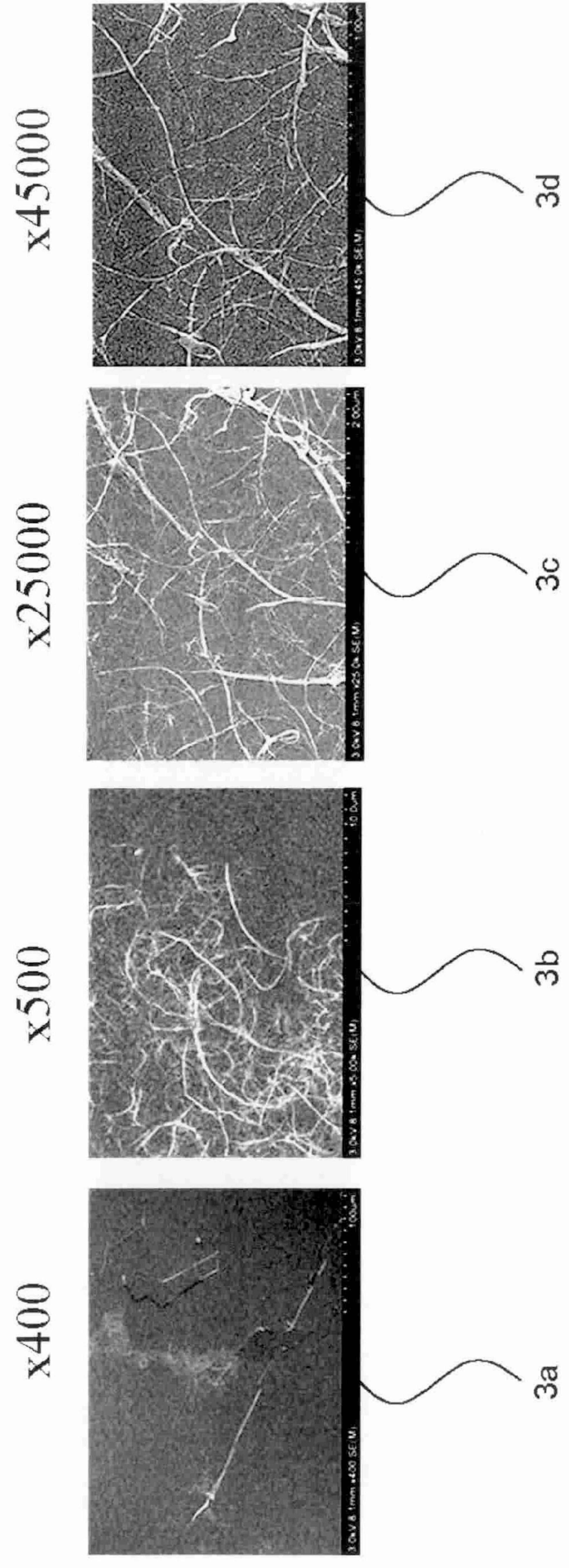


圖 3