



(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 I791577 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：107126268

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 30 日

(51)Int. Cl. : C08F26/02 (2006.01)

C08F8/10 (2006.01)

D21H17/45 (2006.01)

D21H21/14 (2006.01)

D21H21/16 (2006.01)

D21H21/18 (2006.01)

D21H21/22 (2006.01)

(30)優先權：2017/07/31 美國

62/538,859

2018/07/11 美國

16/032,775

(71)申請人：美商索雷尼斯科技公司(美國) SOLENIS TECHNOLOGIES, L.P. (US)

美國

(72)發明人：古 渠鳴 GU, QU-MING (US)；布倫加特 克雷孟特 L BRUNGARDT, CLEMENT L.(US)；凰 巴 約瑟特 塞瓦爾斯 HUYNH-BA, JOSETTE SERVALS (US)；科瓦克斯 派翠克 萊恩 KOVACS, PATRICK RYAN (US)；路易斯 艾胥利 LEWIS, ASHLEY (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

CN 101815728A

CN 103492425A

CN 106459318A

審查人員：黃晟峰

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：4 共 52 頁

(54)名稱

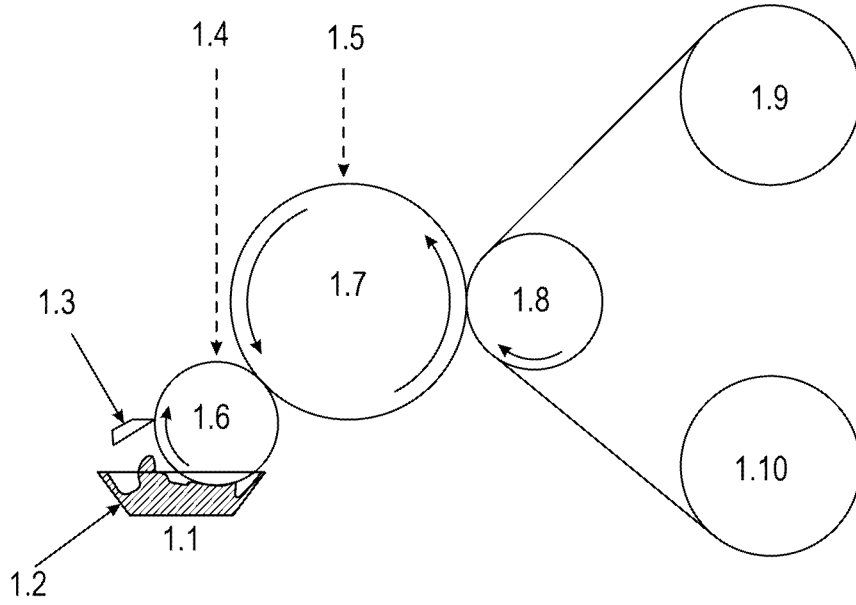
疏水性之含乙烯胺之聚合物組合物及其於製紙應用之用途

(57)摘要

本文揭示疏水性之含乙烯胺之聚合物，其可用作製紙性能添加劑以增強紙柔軟度而對紙乾強度性質具有較小或沒有負效應。該等疏水性之含乙烯胺之聚合物係藉由經由與反應性疏水物反應從而將疏水性功能性質併入至該等含乙烯胺之聚合物之一級胺部分中來產生。該等疏水性改質之含乙烯胺之聚合物可進一步作為基礎聚合物用於藉由自由基起始之聚合與乙烯基單體聚合。彼等疏水性之含乙烯胺之聚合物之組合物已顯示在維持或改良紙產品之乾強度性質的同時改良該等紙產品之柔軟度、降低摩擦係數。

Disclosed herein are hydrophobic vinylamine-containing polymers useful as papermaking performance additives for enhancing paper softness with little or no negative effect on paper dry strength properties. The hydrophobic vinylamine-containing polymers are produced by incorporating hydrophobic functional property into primary amine moiety of the vinylamine-containing polymers via reactions with reactive hydrophobes. The hydrophobically modified vinylamine-containing polymers can be further used as base polymers for polymerization with a vinyl monomer by free radical initiated polymerization. The compositions of those hydrophobic vinylamine-containing polymers have shown improved softness, reduced coefficient friction to paper products while maintained or improved dry strength properties of the paper products.

指定代表圖：

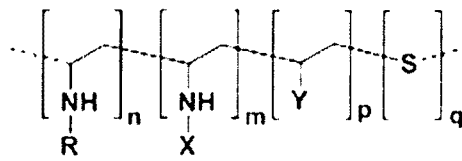


【圖1】

符號簡單說明：

- 1.1 . . . 墨水盤
- 1.2 . . . 軟化劑添加點
- 1.3 . . . 去除過量墨水之刮刀
- 1.4 . . . 控制所轉移之體積
- 1.5 . . . 控制表面覆蓋
- 1.6 . . . Anitox 輥
- 1.7 . . . 印版輥筒
- 1.8 . . . 傳送輥筒
- 1.9 . . . 重繞機
- 1.10 . . . 底層紙張輥

特徵化學式：



(i)



I791577

【發明摘要】

【中文發明名稱】

疏水性之含乙烯胺之聚合物組合物及其於製紙應用之用途

【英文發明名稱】

HYDROPHOBIC VINYLAMINE-CONTAINING POLYMER
COMPOSITIONS AND THEIR USE IN PAPERMAKING
APPLICATIONS

【中文】

本文揭示疏水性之含乙烯胺之聚合物，其可用作製紙性能添加劑以增強紙柔軟度而對紙乾強度性質具有較小或沒有負效應。該等疏水性之含乙烯胺之聚合物係藉由經由與反應性疏水物反應從而將疏水性功能性質併入至該等含乙烯胺之聚合物之一級胺部分中來產生。該等疏水性改質之含乙烯胺之聚合物可進一步作為基礎聚合物用於藉由自由基起始之聚合與乙烯基單體聚合。彼等疏水性之含乙烯胺之聚合物之組合物已顯示在維持或改良紙產品之乾強度性質的同時改良該等紙產品之柔軟度、降低摩擦係數。

【英文】

Disclosed herein are hydrophobic vinylamine-containing polymers useful as papermaking performance additives for enhancing paper softness with little or no negative effect on paper dry strength properties. The hydrophobic vinylamine-containing polymers are produced by incorporating hydrophobic functional property into primary amine moiety of the vinylamine-containing polymers via reactions with

reactive hydrophobes. The hydrophobically modified vinylamine-containing polymers can be further used as base polymers for polymerization with a vinyl monomer by free radical initiated polymerization. The compositions of those hydrophobic vinylamine-containing polymers have shown improved softness, reduced coefficient friction to paper products while maintained or improved dry strength properties of the paper products.

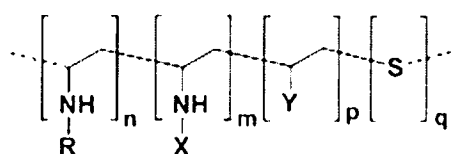
【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1.1 墨水盤
- 1.2 軟化劑添加點
- 1.3 去除過量墨水之刮刀
- 1.4 控制所轉移之體積
- 1.5 控制表面覆蓋
- 1.6 Anitox輥
- 1.7 印版輥筒
- 1.8 傳送輥筒
- 1.9 重繞機
- 1.10 底層紙張輥

【特徵化學式】



(I)

第 2 頁(發明摘要)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

疏水性之含乙烯胺之聚合物組合物及其於製紙應用之用途

【英文發明名稱】

HYDROPHOBIC VINYLAMINE-CONTAINING POLYMER
COMPOSITIONS AND THEIR USE IN PAPERMAKING
APPLICATIONS

【技術領域】

【0001】 本發明組合物係關於作為紙軟化劑及乾強度助劑之疏水性之含乙烯胺之聚合物及其製備製程。在本發明組合物中，含乙烯胺之聚合物之一級胺基團經反應性疏水性官能基取代且視情況經賦予聚合物物理特性且為製紙提供應用性質以軟化紙產品而對紙乾強度性質沒有影響或影響極小之其他反應性官能基取代。

【先前技術】

【0002】 紙巾及毛巾產品通常用作吸收性紙材料，且自顧客之角度來看，該等產品之柔軟度係重要物理性質。消費者之手感知之柔軟度感覺(手感)來自若干紙性質，包括紙張之撓性或剛挺度以及紙表面之光滑度。紙產品之其他主要及關鍵物理性質係紙張拉伸強度及吸水性。紙巾及毛巾產品之製紙中之挑戰在於平衡該等性質，以產生具有改良之柔軟度但不傷害紙拉伸強度及吸水性之紙產品。

【0003】 包括各種咪唑啉及酯四級銨衍生物之傳統紙解膠劑(debonding agent)可作為分散液施加至製紙纖維以破壞纖維素纖維與纖維之結合，從而產生更柔軟之紙產品。然而，該等低分子量(小於約5,000道爾頓(Dalton))疏水性陽離子解膠劑中之一些(例如四級銨咪唑啉)可由於在

產品中存在政府管製下高度控制之殘餘有毒化學物質而對人類皮膚造成刺激。此外，該等類型之解膠劑當用作軟化劑時，經常導致紙拉伸強度之顯著降低，且在許多情形下至需要使用乾強度樹脂來補償紙張中之強度損失之此一程度。反過來，使用乾強度樹脂可對紙柔軟度產生負面影響。乾強度樹脂不僅使製紙製程複雜，而且亦在經濟上係不利的。儘管已針對改良紙柔軟度而不影響拉伸強度進行大量研究及開發努力，但仍沒有可有益於紙巾或毛巾產品之柔軟度及拉伸強度二者之單一旦良好之技術解決方案。

【0004】 聚合陽離子軟化劑在化學設計中較佳，此乃因其可在製紙製程中容易地施加在濕端且仍在陰離子纖維素纖維上具有良好之保留能力。在結構上，具有高分子量軟化劑之組合物應具有疏水性部分以及親水性部分之特性。構成此結構類型之一種可能方法係使用反應性疏水性化合物來改質高分子量及親水性水溶性陽離子聚合物。疏水性部分可以隨機方式附加至聚合物主鏈或在聚合物之兩個鏈末端處封端。

【0005】 美國專利第6,488,812號揭示新穎合成疏水性聚合物，其具有氫鍵結能力以用於在維持柔軟度及強度的同時減少柔軟紙巾產品中之棉絨及脫落(slough)。美國專利申請案第2003/0024669號揭示疏水性改質之聚胺基醯胺與聚乙二醇酯在紙產品中之用途，其用於產生更柔軟及更具吸收性之紙材料。美國專利第7,041,197號揭示疏水性改質之陰離子聚電解質及增強紙濕強度而不影響紙柔軟度之製紙方法。

【0006】 通常在製紙中使用含乙烯胺之聚合物以改良紙產品之乾強度並改良製紙製程中之保留(retention)及瀘水(drainage)。含乙烯胺之聚合物之一級胺基團可根據期望容易地共價改質以向聚合物引入額外官能基並改變其化學及物理性質，從而使得其可用於其他工業應用以及製紙中。

【0007】 美國專利第5,292,441號揭示自與四級銨化劑(例如氯甲烷、硫酸二甲酯或苄基氯)作為絮凝劑反應獲得之四級銨化聚乙烯胺及其用於廢水澄清之用途。美國專利第8,604,134號揭示用不同官能基改質聚乙烯胺及其作為製紙添加劑之應用。美國專利第7,902,312號揭示聚乙烯胺與 α,β -不飽和烷基羰基化合物之邁克爾加成物(Michael adduct)及其隨後作為製紙系統添加劑之用途。美國專利第5,994,449號揭示經環氧氯丙烷官能化之乙烯胺-乙烯醇共聚物以及其與聚胺基醯胺之混合物作為起皺黏合劑用於紙應用之用途。美國專利第8,614,279號揭示產生醯化之含乙烯胺之聚合物之製程。

【0008】 含乙烯胺之聚合物亦用作乙烯基單體之接枝聚合之基礎聚合物。美國專利第6,864,330號揭示PEG接枝聚乙烯胺衍生物。美國專利第5,753,759號揭示基於乙烯胺之聚合物之接枝共聚物。美國專利申請案第2015/0299961號揭示乙烯基單體及官能化之含乙烯胺之基礎聚合物之接枝共聚物組合物以及製備接枝共聚物之方法。

【0009】 儘管以上參考文獻中之一些揭示經改質之含乙烯胺之聚合物，但其不揭示本發明之疏水性改質之聚乙烯胺，其可用作製紙乾強度添加劑、助留劑、助濾劑或樹脂(pitch)及膠黏物控制劑。該等參考文獻中亦無任一者揭示製紙中之疏水性聚乙烯胺衍生物。藉助廣泛之研究發現，疏水性改質之含乙烯胺之聚合物可增強紙柔軟度而不對紙乾強度性質產生負面影響。

【發明內容】

【0010】 本文提供疏水性之含乙烯胺之聚合物組合物。此外，本文提供製備疏水性之含乙烯胺之聚合物之製程。疏水性之含乙烯胺之聚合物

係水性可分散疏水性陽離子聚合物，其可用作增強紙柔軟度而對紙乾強度性質具有較小或沒有負面效應之製紙添加劑。

【0011】 本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物亦可用作作用於膠黏物控制之消黏劑或用作凝結劑以經由製紙製程中之固定機制增加細粒及填充劑之保留。本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物亦可用作廢水處理中之絮凝劑、塑化劑、黏度改質劑、個人護理添加劑、塗覆材料或各種工業應用之緩釋載劑。

【0012】 本發明亦係關於製備疏水性含乙烯胺之聚合物之製程，其包含使於水中之含乙烯胺之聚合物反應之步驟，該聚合物之活性固體介於約1%至約50%之間，可介於約5%至約25%之間，且可為約10%至約20%。在本發明之上下文中，片語「活性固體」意指組合物中聚乙烯胺之重量%。反應之pH為約6至約12，pH可為約7至約11，且pH可為約8至約10，反應溫度為約5°C至約80°C，可為約30°C至約70°C，且可為約35°C至約60°C，時期為約6分鐘至約8小時，可為約30分鐘至約5小時，且可為約1小時至約3小時，其中疏水性改質之化合物選自由C₄或更長碳鏈疏水性烷基化及醯化反應性試劑組成之群。在整個本申請案中，術語疏水物將在本文中用於描述具有疏水性性質之聚乙烯胺。含乙烯胺之聚合物可視情況在疏水性反應之前或之後與選自由短鏈(C₂-C₄)烷基化或醯化劑組成之群之化合物反應。據信，含乙烯胺之聚合物中之乙烯胺重複單元之一級胺基團係紙濕強度之活性官能基。含乙烯胺之聚合物之烷基化或醯化可導致一級胺含量降低，此將影響其在紙產品(例如衛生紙)上之乾強度性能，且亦降低濕拉伸性質，其係不期望的。

【0013】 在其他態樣中，本發明係關於製備疏水性含乙烯胺之聚合

物之製程，其包含以下步驟：(1) 使於水中之含乙烯胺之聚合物與疏水化合物(例如，C₄或更長碳鏈疏水性烷基化或醯化反應性試劑)反應，其中該含乙烯胺之聚合物具有約1%至約50%、可為約5%至約25%且可為約10%至約20%之活性固體，pH為約6至約12、pH可為約7至約11且pH可為約8至約10，反應溫度為約5°C至約80°C、可為約30°C至約70°C且可為約35°C至約60°C，時期為約6分鐘至約8小時、可為約30分鐘至約5小時且可為約1小時至約3小時。該含乙烯胺之聚合物可視情況在疏水性反應之前或之後與化合物(例如，短鏈(C₂ - C₄)烷基化或醯化劑)反應；(2) 將材料之活性固體稀釋至約0.1%至約20%活性固體，可為約1%至約15%活性固體，且可為約3%至約8%活性固體；(3) 將pH調整至約1至約4，pH可為約2至約3.8，且pH可為約3至約3.6；及(4) 在約30°C至約100°C、約40°C至約80°C且最佳約55°C至約75°C之溫度下進行自由基起始之聚合達約10分鐘至約300分鐘，且可為約30分鐘至約150分鐘，且可為約40分鐘至約80分鐘。

【0014】 在與未經處理之空白及或經基於標準聚乙二醇或咪唑啉之紙軟化劑處理之紙巾或毛巾相比時，本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物在維持或提供改良之紙乾拉伸強度的同時增強紙柔軟度且降低紙巾及毛巾及紙之摩擦係數。

【0015】 已發現，當本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物或乙烯基聚合物在製紙製程之濕端添加時且當已成型紙巾之表面在起皺之前處理時，在與未經處理之空白相比時，本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物或乙烯基聚合物在提供改良之紙乾拉伸強度的同時增強紙柔軟度且降低摩擦係數。或者，可將本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物或乙烯基聚合物添加至已起皺紙巾之表面。本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物或乙烯基聚合物可以基

於乾紙漿之重量約0.01活性wt.%至約0.5活性wt.%之處理濃度添加且可以基於乾紙漿之重量約0.05活性wt.%至約0.3 wt.%之處理濃度添加。與標準咪唑啉紙軟化劑相比，利用本發明組合物製得之紙產品具有類似之水分散能力及水滴施膠性(sizing)，且永久濕強度低於用乙二醛化之聚丙烯醯胺製得之紙產品。

【0016】 本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物可在製紙製程中與其他組合物或添加劑組合使用以改良疏水性含乙烯胺之聚合物或乙烯基聚合物之物理及應用性質。該等額外組合物或添加劑可係用於製紙工業中之任一組合物或添加劑，包括上漿劑、助留劑及助濾劑、表面活性劑、解膠劑、軟化劑、保濕劑、洗劑、濕強度樹脂、助濾劑、污染物及樹脂控制劑及消泡劑。添加劑可在製紙製程之任何地方添加，例如造紙機之濕端，或添加至已成型之紙產品。組合物或添加劑可係疏水性、陽離子、陰離子、兩性、非離子合成或天然聚合物。舉例而言，本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物可經聚乙二醇長鏈烷基醚乳化以形成具有較小粒徑之穩定乳液，由此改良紙產品之柔軟度及分散性質。可在使用前將額外添加劑與本發明之疏水性聚合物摻和在一起以形成摻合組合物，或其可在本發明之疏水性聚合物施加之前或之後依序施加。

【圖式簡單說明】

【0017】 圖1繪示在性能評估中本發明之疏水性乙烯胺組合物之表面添加。

【0018】 圖2顯示Precis[®] 900疏水性改質之基於聚乙烯胺之組合物及其與長鏈聚乙二醇(PEGMO)之摻合物之柔軟度性質及拉伸強度。圖2中所示之TQ218A代表ProSoft[®] TQ218A。圖2中所示之P900:PVAM代表

Precis[®] 900疏水性改質之聚乙烯胺。

【0019】 圖3顯示含及不含長鏈聚乙二醇之Precis[®] 900疏水性改質之乙烯胺聚丙稀醯胺聚合物(縮寫為P900/PVAM:p-丙稀醯基)之柔軟度性質及拉伸強度。

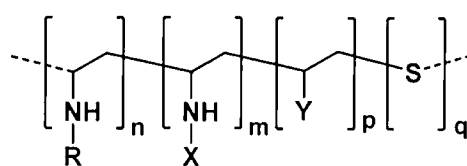
【0020】 圖4顯示Precis[®] 900 (AKD)及Prequel[®] 2000C (ASA)疏水性改質之聚(乙烯胺-共-乙烯醇)之柔軟度性質及拉伸強度。PVAm:PVOH代表聚(乙烯胺-共-乙烯醇)。

【實施方式】

相關申請案之交叉參考

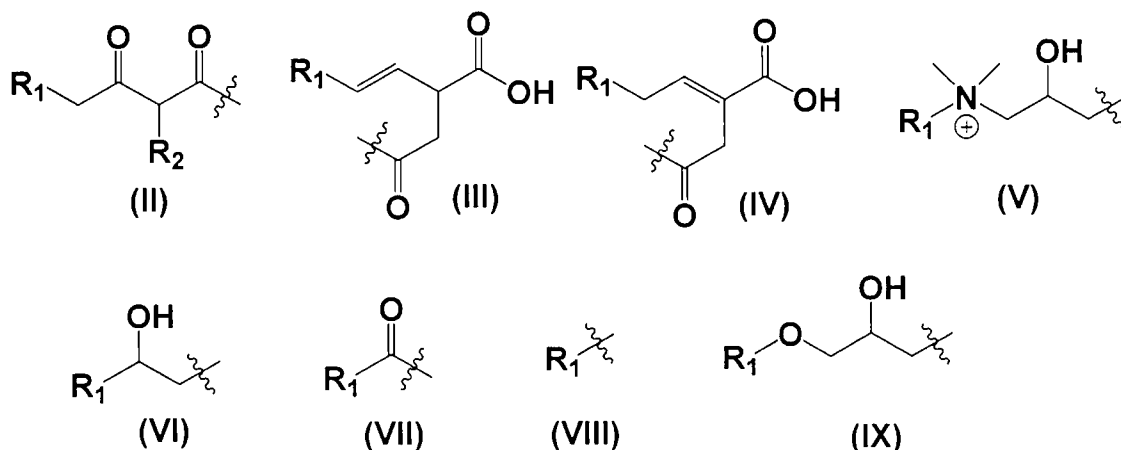
【0021】 本申請案主張2017年7月31日提出申請之美國臨時申請案第62/538,859號及2018年7月11日提出申請之美國專利申請案第16/032,775號之權益，該等申請案之全部內容係以引用的方式併入本文中。

【0022】 一個實施例提供疏水性之含乙烯胺之聚合物，其包含隨機分佈之具有式(I)之重複單體單元：



(I)

其中R係氫或醯基，且可係乙醯基、丙醯基或丁醯基，或藉助聚合物中乙烯胺之邁克爾加成已反應之 α,β -不飽和烷基羰基化合物；Y係任何官能基，且可係羥基、羧酸或醯胺；S係來自聚合二烯丙基二甲基氯化銨之重複單元；X係選自由以下組成之群：式(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)及(IX)：



其中R₁及R₂相同或不同地係具有最多22個碳原子及最多4個雙鍵之直鏈、具支鏈脂肪族鏈、烯烴基團或芳香族基團。虛線表示連結式(I)之重複單元與由式(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)及(IX)組成之基團之鍵，其中n可為0莫耳%至約99莫耳%，m可為約0.1莫耳%至約90莫耳%，p可為0莫耳%至約98莫耳%，且q可為0莫耳%至約50莫耳%。

【0023】在另一實施例中，如上文所述之組合物係乙烯基單體之疏水性含乙烯胺之乙烯基聚合物及具有式(I)之基礎聚合物，其中該乙烯基單體可係丙烯醯胺、丙烯酸、甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸甲基酯、丙烯腈、丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸烷基酯、N-(2-甲基丙烷磺酸)丙烯醯胺、N-[3-(丙基)三甲基氯化銨]丙烯醯胺及其組合；且式(I)之基礎聚合物對乙烯基單體之莫耳比為約5:95至約50:50。

【0024】在其他實施例中，本發明之疏水性含乙烯胺之乙烯基聚合物包含式(I)之基礎聚合物，其中n為0莫耳%至60莫耳%，m為約1莫耳%至約90莫耳%且q為0莫耳%；其中乙烯基單體係丙烯醯胺；且其中基礎聚合物對丙烯醯胺之莫耳比為約5:90至約50:50，且可為約10:90至約30:70。

【0025】在本發明組合物之其他實施例中，疏水性聚合物之 α,β -不飽和烷基羰基化合物包括(例如)丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、第三丁基丙烯醯胺、N-烷基丙烯醯胺、N-烷基甲基丙烯醯胺、N-[3-(丙基)三甲基氯化

鉸]丙烯醯胺、N-[3-(丙基)三甲基氯化鉸]甲基丙烯醯胺、丙烯酸甲基酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸芳基酯、甲基丙烯酸芳基酯、[2-(甲基丙烯醯基氧基)乙基]-三甲基氯化鉸、N-[3-(二甲基胺基)丙基]丙烯醯胺、N-[3-(二甲基胺基)丙基]甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺、丙烯酸2-羥基乙基酯、丙烯腈、乙烯基吡啶、1-乙基-2-吡咯啉酮、丙烯醯胺基丙基三甲基氯化鉸及其組合。

【0026】 在一個實施例中，提供製備本發明之具有式(I)之疏水性含乙烯胺之聚合物之製程，其中使於水中之含乙烯胺之聚合物與選自由C₄或更長碳鏈疏水性烷基化或醯化反應性試劑烷基化劑組成之群之化合物反應，活性固體為約1%至50%，可為約5%至約25%，且可為約10%至約20%，pH為約6至約12，pH可為約7至約11，且pH可為約8至約10，反應溫度為約5°C至約80°C，可為約30°C至約70°C，且可為約35°C至約60°C，時期為約6分鐘至約8小時，可為約30分鐘至約5小時，且可為約1小時至約3小時。

【0027】 在上文製程之一個實施例中，其中該醯化劑係選自由以下組成之群：具有8至44個碳原子之烷基烯酮二聚體、或具有8至44個碳原子之烯基烯酮二聚體、或具有8至44個碳原子之烯基琥珀醯基酸酐或其組合。

【0028】 可用於上文製程中之C₄或更長碳鏈疏水性烷基化劑包括(但不限於)具有4至44個碳原子之烷基縮水甘油基醚、具有4至44個碳原子之環氧烷、具有4至44個碳原子之鹵代烷、具有4至44個碳原子之3-氯-2-羥基丙基-烷基-二甲基氯化鉸及具有4至44個碳原子之(二烷基胺基)烷基氯。可用於上文製程中之烷基縮水甘油基醚包括(但不限於)丁基縮水甘油基

醚、辛基縮水甘油基醚、2-乙基己基縮水甘油基醚、癸基縮水甘油基醚、十二烷基縮水甘油基醚、十四烷基縮水甘油基醚、十六烷基縮水甘油基醚及十八烷基縮水甘油基醚。可用於上文製程中之環氧烷包括(但不限於)環氧丙烷、二丁基-環氧乙烷、環氧丁烷、環氧辛烷、丁二烯單氧化物、環氧環己烷及己基-環氧乙烷。可用於上文製程中之鹵代烷包括(但不限於)氯乙烷、氯丙烷、氯丁烷、氯辛烷、氯十二烷、氯十六烷、苄基氯、苯乙基氯。可用於上文製程中之3-氯-2-羥基丙基-烷基-二甲基氯化銨包括(但不限於)3-氯-2-羥基丙基-月桂基-二甲基氯化銨、3-氯-2-羥基丙基-椰油烷基-二甲基氯化銨及3-氯-2-羥基丙基-硬脂醯基-二甲基氯化銨。可用於上文製程中之(二烷基胺基)烷基氯包括(但不限於)(4-氯丁基)三甲基氯化銨、(6-氯己基)-三甲基氯化銨及(8-氯辛基)三甲基氯化銨。

【0029】 本發明之另一實施例係上文製程，其中該烷基化劑係選自由以下組成之群：具有8至44個碳原子之烷基縮水甘油基醚、具有8至44個碳原子之環氧烷、具有8至44個碳原子之鹵代烷、具有8至44個碳原子之3-氯-2-羥基丙基-烷基-二甲基氯化銨及具有8至44個碳原子之(二烷基胺基)烷基氯。

【0030】 本發明之疏水性聚合物中C₄或更長碳鏈疏水性烷基化或醯化劑之莫耳百分比影響作為紙軟化劑之應用性能且需要控制在適宜範圍內以為紙產品提供期望性質。疏水性聚合物中C₄或更長碳鏈疏水性烷基化或醯化劑之莫耳百分比為約0.05%至約50%、較佳為約0.2%至約25%且最佳為約0.5%至約10%。

【0031】 在本發明之其他實施例中，用於本發明製程中之含乙烯胺之聚合物包括(但不限於)部分或完全水解之聚(N-乙基甲醯胺)；N-乙基

基甲醯胺與乙烯胺之共聚物；乙烯胺與脘之共聚物；N-乙烯基乙醯胺與乙
烯胺之共聚物；N-乙烯基甲醯胺、乙烯胺與脘之三元共聚物；N-乙烯基
甲醯胺、乙烯胺與乙烯胺氯甲烷四級銨鹽之三元共聚物；N-乙烯基甲醯胺
之三元共聚物；乙烯胺與乙烯醇之共聚物；N-乙烯基甲醯胺、乙烯胺與乙
酸乙烯酯之三元共聚物；N-乙烯基甲醯胺、乙烯胺與丙烯醯胺之三元共聚
物；N-乙烯基甲醯胺、乙烯胺與丙烯酸酯之三元共聚物；N-乙烯基甲醯
胺、乙烯胺與二烯丙基二甲基氯化銨之三元共聚物；N-乙烯基甲醯胺、乙
烯胺與乙烯基三甲氧基矽烷之三元共聚物；N-乙烯胺與乙烯醇之共聚物；
N-乙烯胺與二烯丙基二甲基氯化銨之共聚物；N-乙烯胺與丙烯酸之共聚
物；藉由霍夫曼(Hofmann)改質丙烯醯胺聚合物或含乙烯胺之聚合物製造
之乙烯胺均聚物及共聚物；及其組合。

【0032】 除乙烯胺之一級胺以外，部分水解之聚乙烯基甲醯胺及乙
烯胺共聚物通常包含隨機分佈之脘官能基。脘官能基之含量取決於水解條
件，例如時間、溫度、苛性鹼量及其他因素。熟習此項技術者應理解，亦
可在脘官能基之氮原子上進行一級胺官能基之烷基化及醯化以獲得隨機分
佈之式(I)之重複單體單元。

【0033】 在本發明之其他實施例中，用於本發明製程中之含乙烯胺
之聚合物係部分或完全水解之聚(N-乙烯基甲醯胺)及乙烯胺與乙烯醇之共
聚物。

【0034】 本發明製程之含乙烯胺之聚合物可視情況在疏水性反應之
前或之後與選自由短鏈(C₂ - C₄)烷基化或醯化劑或其混合物組成之群之化
合物反應。據信，含乙烯胺之聚合物中之乙烯胺重複單元之一級胺基團係
紙濕強度之活性官能基。含乙烯胺之聚合物之烷基化或醯化可導致一級胺

含量減少，此將影響其在紙產品(例如衛生紙)上之強度性能，且期望較低之濕拉伸性質。

【0035】 在一些實施例中，表面活性劑可用於製備含乙烯胺之疏水性陽離子聚合物。表面活性劑可有助於將反應性疏水物分散於反應混合物中且使烷基化或醯化反應在含乙烯胺之聚合物之主鏈上均勻進行。表面活性劑亦可有助於將疏水產物穩定為乳液、降低粒徑並改良疏水產物之性能。表面活性劑包括(但不限於)低分子量聚乙二醇(小於5,000道爾頓)長鏈烷基醚(例如聚乙二醇(400 MW)單油酸酯)、烷醇醯胺、烷氧基化醇、胺氧化物、乙氧基化胺、烷氧基化醯胺、EO-PO-嵌段共聚物、烷基縮水甘油基醚封端之聚乙二醇、烷氧基化脂肪醇、烷氧基化脂肪酸酯、烷基芳基烷氧基化物、去水山梨醇衍生物、聚甘油基脂肪酸酯、烷基(聚)葡萄糖苷、基於氟碳之表面活性劑或其組合。彼等表面活性劑之HLB範圍通常介於3與18之間，其中較佳範圍介於4與14之間。亦可使用軟化劑及解膠劑(例如雙-醯胺軟化劑、咪唑啉解膠劑及四級銨酯)以及如美國專利6,458,343中所闡述之許多其他紙巾軟化劑來幫助分散含乙烯胺之疏水性陽離子聚合物。表面活性劑基於含乙烯胺之聚合物之重量%可在以下範圍內：約10%至約1000%、較佳約50%至約500%且最佳約100%至約300%。

【0036】 在一個實施例中，疏水性含乙烯胺之聚合物之分子量(Mw)可在約2,000道爾頓至約1,000,000道爾頓範圍內，可為約4,000道爾頓至約800,000道爾頓，且可為約10,000道爾頓至約500,000道爾頓。

【0037】 在另一實施例中，提供製備疏水性含乙烯胺之乙烷基聚合物之製程。該製程包括(1) 將疏水性之含乙烯胺之聚合物(式I)在約0.1%至

約20%之活性固體、可為約1%至約15%之活性固體、可為約3%至約8%之活性固體下溶解於介質(例如水、電離溶液、溶劑或其組合)中，(2) 將pH調整至約1至約4，pH可為約2至約3.8，且pH可為約3至約3.6，及(3) 在約30°C至約100°C、可為約40°C至約80°C且可為約55°C至約75°C之溫度下進行自由基起始之聚合。反應持續約10分鐘至約5小時，可持續約30分鐘至約2.5小時，且可持續約40分鐘至約80分鐘。

【0038】 在上文製備製程之另一實施例中，可將可選起始劑添加至聚合反應。起始劑可選自由以下組成之群：過氧化氫、第三丁基過氧化氫(TBHP)、過硫酸鈉、過硫酸鉀或過硫酸銨、偶氮起始劑及氧化還原起始劑系統。起始劑可係添加至水性介質之過氧化氫。在此情形下，聚合可在約3.0至約3.8之pH下及在約40°C至約80°C之溫度下實施約40分鐘至約80分鐘。

【0039】 聚合反應中所使用之乙烯基單體可係丙烯醯胺、丙烯酸、甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸甲基酯、丙烯腈、丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸烷基酯、N-(2-甲基丙烷磺酸)丙烯醯胺、N-(乙醇酸)丙烯醯胺、N-[3-(丙基)三甲基氯化銨]丙烯醯胺及其組合；且可係丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、甲基丙烯酸甲基酯及其組合。另外，疏水性含乙烯胺之乙烯基共聚物之分子量(Mw)可在以下範圍內：約4,000道爾頓至約2,000,000道爾頓、較佳約6,000道爾頓至約1,000,000道爾頓且最佳約100,000道爾頓至約700,000道爾頓。

【0040】 疏水性之含乙烯胺之聚合物可溶於水或於水中之乳液/分散液中，此取決於疏水物附接於聚合物上之量。當過多之疏水物附接至含乙烯胺之聚合物時，疏水性聚合物可變得不可溶於水中或不可分散於水中。

疏水性聚合物之物理性質取決於附接於聚合物上之疏水物之重量百分比。舉例而言，疏水性含乙烯胺之聚合物之疏水物含量可在約0.2%至約80%範圍內，可為約1%至約50%，且可為約2%至約30%。

【0041】 不期望受限於理論，本發明組合物之疏水性含乙烯胺之聚合物或疏水性含乙烯胺之乙烯基聚合物可在各種條件下經歷化學自交聯，從而導致物理及化學性質改變以形成凝膠或高黏度、高分子量聚合物。典型實例係用疏水性含乙烯胺之乙烯基聚合物之聚丙烯醯胺對乙烯胺進行轉醯胺基作用及用衍生自醯胺之陰離子部分形成胺之聚電解質。

【0042】 本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物或疏水性含乙烯胺之乙烯基聚合物可在製紙中用作膨鬆度增強劑以在維持紙張強度的同時改良紙膨鬆度。本發明之疏水性聚合物亦可用作經由分散機制控制膠黏物之消黏劑且用作經由製紙製程中之固定劑機制增加細粒及填充劑之保留之凝結劑。本發明之疏水性聚合物亦可用作廢水處理中之絮凝劑、用作塑化劑、黏度改質劑、個人護理添加劑、用於各種用途(例如電子、個人護理或醫藥工業)之塗覆材料或用作各種工業應用之緩釋載劑。

【0043】 已發現，在與未經處理之空白及或經基於標準聚乙二醇或咪唑啉之紙軟化劑處理之紙巾或毛巾相比時，本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物在維持或提供改良之紙乾拉伸強度的同時增強紙柔軟度且降低紙巾及毛巾及紙之摩擦係數。

【0044】 已發現，不論在起皺前將疏水性聚合物添加在製紙製程之濕端或添加至已成型薄型紙之表面，本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物或乙烯基聚合物均有效。或者，可將本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物或疏水性含乙烯胺之乙烯基聚合物添加至已起皺紙巾之表面。可將本發明之疏

水性含乙烯胺之聚合物或乙烯基聚合物以基於乾紙漿之重量約0.01活性wt.%至約0.5活性wt.%之處理濃度添加至製紙製程，且可以基於乾紙漿之重量約0.05 wt.%至約0.3 wt.%之處理濃度添加。與標準咪唑啉紙軟化劑相比，利用本發明組合物製得之紙產品具有類似之水分散能力及水滴施膠性，且永久濕強度低於用乙二醛化之聚丙烯醯胺製得之彼等紙產品。

【0045】 本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物或疏水性含乙烯胺之乙烯基聚合物亦可在製紙中用作膨鬆度增強劑以在維持紙張強度的同時改良紙膨鬆度。改良紙膨鬆度(尤其對於印刷及書寫等級而言)之習用方法包括減少精製以改良剛挺度、減少濕壓以降低纖維結合、平衡壓延及紙張表面性質、減少壓延或無後壓延或使用高膨鬆度之塗層以降低塗層重量。在製紙中在濕端添加之本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物展示改良紙膨鬆度且利用壓延加載壓力維持拉伸及ZDT強度性質之潛在益處。

【0046】 在另一實施例中，本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物及共聚物可與其他添加劑組合使用以改良疏水性含乙烯胺之聚合物或乙烯基聚合物之物理及應用性質。額外添加劑可係疏水性、陽離子、陰離子、兩性、非離子合成或天然聚合物。

【0047】 舉例而言，本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物可用表面活性劑(例如低分子量聚乙二醇(小於約5000道爾頓)長鏈烷基醚(例如PEGMO))乳化以形成具有較低粒徑之穩定乳液，由此改良紙產品之柔軟度及分散性質。疏水性改質之聚乙烯胺亦可與市售軟化劑或解膠劑摻和，包括雙-醯胺軟化劑、咪唑啉解膠劑或四級銨酯，包括可自Solenis Inc. (Wilmington, Delaware)、Evonik Inc. (Essen, Germany)、Nalco Inc. (Naperville, Illinois)購得或如美國專利6,458,343中所闡述之軟化劑及解

膠劑。可在使用前將額外添加劑與本發明之疏水性乙烯胺聚合物摻和在一起以形成摻合組合物，或其可在施加本發明之疏水性乙烯胺聚合物之前或之後依序施加。尤佳者係產生穩定調配物而不會不利地影響本發明之疏水性改質之含乙烯胺之聚合物之性能的表面活性劑。

【0048】 在一些實施例中，上文所述之疏水性含乙烯胺之聚合物可在任何階段添加至製紙系統，但較佳在濕端添加。本發明之疏水性乙烯胺組合物亦可在製紙製程中經由表面處理施加至紙。本發明之疏水性乙烯胺組合物亦可作為於鹽水溶液中之分散液、與表面活性劑結合之溶液或分散液或另一溶液添加至製紙系統，但水係主要溶劑。載劑溶劑之實例包括(但不限於)水溶性溶劑，例如乙二醇及丙二醇。

【0049】 添加至製紙系統之疏水性含乙烯胺之聚合物之有效量取決於多種變量，包括(但不限於)製紙中起皺階段中之化學添加劑以及白水化學及製程條件中所使用之其他添加劑。通常，製紙製程中所用疏水性含乙烯胺之聚合物之量可在基於乾紙漿之重量約0.01%活性固體至約5%活性固體範圍內，且可為約0.05%活性固體至約1%活性固體且可為基於乾紙漿之重量約0.1%活性固體至約0.3%活性固體。

【0050】 與先前製紙製程相比，與本發明之製紙方法相關之優點包括提供紙柔軟度而對紙拉伸及牽拉強度無效應或具有有限效應之能力及相對於分散機制控制污染物之能力。本發明製程之疏水性含乙烯胺之聚合物亦可經設計以具有改良之水分散穩定性而不犧牲本發明之製紙應用中之性能。

【0051】 使用Shodex KW-804蛋白質管柱實施粒徑篩析層析(SEC)分析，其中管柱溫度設定為40°C。移動相含有70%甲醇及30%含有鋰鹽之

水，pH設定為4.8。將本發明疏水性改質之聚乙烯胺產物之樣品以1.5 mg/mL之濃度溶解於移動相中並注射至機器中。將流速設定為1.0 mL/分鐘。使用不同分子量之聚(乙二醇) (PEGMO)樣品作為標準品。

【0052】 用於本文本發明組合物之聚合物之術語「活性固體」表示以乾重計聚合物之總重量佔用於製備聚合物之所有單體及改質化合物之溶液之百分比。術語聚合物中單體之「莫耳%」係指作為重複單元存在於聚合物中之特定單體之百分比。術語本發明中所使用材料之「重量%」或「重量比」表示此材料之「活性固體」對其他組分之百分比或比率。

【0053】 如本文所使用，術語「紙」係指紙產物，包括薄型紙、紙巾及紙板。

【0054】 Brookfield 黏度 (BV) 係在 DV-II 黏度計 (Brookfield Viscosity Lab, Middleboro, MA)上使用2號轉子以30 RPM之速度量測。以如表I、II及III中所見之特定活性聚合物含量製備反應溶液。將 Brookfield黏度轉子小心地插入至溶液中以便不捕獲任何氣泡，且然後在24°C下在上文所提及之速度下旋轉3分鐘。單位以厘泊 (centipoise, cps) 給出。

【0055】 本發明之實施例在以下實例中界定。應理解，該等實例僅以說明性方式給出。因此，除本文中所顯示及闡述之彼等修改以外，熟習此項技術者自前述說明亦將明瞭本發明之各種修改。儘管已參照特定方式、材料及實施例闡述本發明，但應理解，本發明並不限於該等所揭示之細節，且擴展至隨附申請專利範圍之範圍內之所有等效物。

實例

【0056】 以下實例展示當本發明組合物在製紙製程期間用作濕端添

加劑時，該組合物之疏水性含乙烯胺之聚合物及乙烯基共聚物提供增強之紙柔軟度及光滑度，而對紙乾強度、濕強度及分散性質無效應或具有有限之效應。下文所呈現之該等實例及數據較佳地說明本發明組合物之益處且不欲具有限制性。

【0057】 實例1. 自聚乙烯胺均聚物及烯基烯酮二聚體(Precis[®] 900 疏水性改質之聚乙烯胺)製備之疏水性含乙烯胺之聚合物。

【0058】 於500-mL燒瓶中將聚乙烯胺(250 g)之經攪拌溶液加熱至50°C至70°C，且藉由用50%氫氧化鈉水溶液處理調整至pH 9至11。經30分鐘至90分鐘之時期在攪拌下逐滴添加烯基烯酮二聚體(Precis[®] 900, Solenis, and Wilmington, DE, USA)。將所得混合物在50°C至70°C下攪拌2至4小時，用水(20 g)稀釋，冷卻至室溫並用濃鹽酸調整至pH 8，獲得白色及均質溶液。

【0059】 實例1-1至1-12係如上文實例1中所闡述使用不同重量比之Precis[®] 900對聚乙烯胺來製備。

【0060】 或者，在實例1-13至1-21中，使用乙酸酐與聚乙烯胺反應以改變聚合物之陽離子電荷密度，且反應係在與Precis[®] 900之反應之前或之後進行。在該等實例中，經10分鐘至20分鐘時期在攪拌下將乙酸酐逐滴添加至聚乙烯胺溶液。使用50%氫氧化鈉水溶液將pH維持在pH 8至9。在添加氫氧化鈉溶液後，將反應混合物在50°C至70°C下攪拌1小時，且然後藉由用50%氫氧化鈉水溶液處理將pH調整至9至11。然後將混合物加熱至50°C至70°C且與烯基烯酮二聚體反應。實例1-13至1-21係如上文所闡述使用不同重量比之Precis[®] 900對聚乙烯胺及不同含量之乙酸酐來製備。

【0061】 將非離子表面活性劑PEGMO (例如聚乙二醇(400 MW)單

油酸酯，可自Manufacturers Chemicals, Cleveland, TN獲得)作為分散液及/或穩定劑添加於與實例1中所示相同之程序中以製備本發明之疏水性產物。通常，將PEGMO與Precis® 900混合，且將所得混合物在50°C至70°C下經10至20分鐘之時間跨度逐滴添加至聚乙烯胺溶液，藉由添加適當量之50%氫氧化鈉水溶液將pH維持在9至11下。在添加氫氧化鈉後，將混合物在70°C下攪拌2 - 4小時。視需要用水稀釋混合物，冷卻至室溫並用濃鹽酸將pH調整至pH 6-8，從而得到白色及均質之溶液。實例1-3-1、1-6-1、1-5-1、1-3-2及實例1-6-2係如上文所闡述在不同含量之PEGMO存在下使用不同重量比之Precis® 900對聚乙烯胺來製備。

表I. Precis® 900疏水性改質之聚乙烯胺

| 實例 | Precis® 900/Hercobond® 6363, w/w比率 | 乙酸酐(AA)或PEGMO對Hercobond® 6363, w/w比率 | 游離胺 % | 活性聚合物 % | 黏度(cps) |
|------|------------------------------------|--------------------------------------|-------|---------|---------|
| 1-1 | 0.25 | 無 | 97 | 11.4 | |
| 1-2 | 0.5 | 無 | 93 | 14.6 | |
| 1-3 | 1 | 無 | 87 | 17.2 | |
| 1-4 | 1.25 | 無 | 83 | 15.9 | |
| 1-5 | 1.5 | 無 | 80 | 17.1 | |
| 1-6 | 2 | 無 | 74 | 20.0 | |
| 1-7 | 3 | 無 | 60 | 20.0 | 206 |
| 1-8 | 4 | 無 | 46 | 20.0 | 126 |
| 1-9 | 5 | 無 | 33 | 15.0 | 86 |
| 1-10 | 6 | 無 | 20 | 15.0 | 50 |
| 1-11 | 7 | 無 | 6 | 15.0 | 40 |
| 1-12 | 7.5 | 無 | 0 | 15.0 | 36 |
| 1-13 | 0.1 | 1.3 (AA) | 8 | 10.6 | |

| 實例 | Precis [®] 900/Hercobond [®] 6363, w/w比率 | 乙酸酐(AA)或 PEGMO對 Hercobond [®] 6363, w/w比率 | 游離胺 % | 活性 聚合 物% | 黏度(cps) |
|-------|--|---|----------|----------------|---------|
| 1-14 | 0.25 | 0.67 (AA) | 50 | 15.7 | 884 |
| 1-15 | 0.5 | 0.62 (AA) | 50 | 17.8 | 1800 |
| 1-16 | 1 | 0.53 (AA) | 50 | 20.7 | 1708 |
| 1-17 | 1.25 | 0.9 (AA) | 20 | 14.5 | 167 |
| 1-18 | 1.5 | 0.85 (AA) | 21 | 15.3 | |
| 1-19 | 2 | 0.33 (AA) | 50 | 25.5 | |
| 1-20 | 3 | 0.15 (AA) | 50 | 29.8 | |
| 1-21 | 4 | 0.38 (AA) | 20 | 20.0 | |
| 1-22 | 5 | 0.18 (AA) | 20 | 20.0 | |
| 1-3-1 | 1 | 1 (PEGMO) | 87 | 16.0 | 25000 |
| 1-6-1 | 2 | 1 (PEGMO) | 74 | 22.3 | 1020 |
| 1-7-1 | 3 | 3 (PEGMO) | 60 | 18.8 | 7068 |
| 1-3-2 | 1 | 2 (PEGMO) | 87 | 14.9 | 3029 |
| 1-6-2 | 2 | 2 (PEGMO) | 74 | 20.7 | 1550 |

【0062】實例1-23至1-31係如實例1中所闡述使用不同重量比之烷基縮水甘油基醚對聚乙烯胺或乙醯化聚乙烯胺來製備。

表II. 烷基縮水甘油基醚疏水性改質之聚乙烯胺

| 實例 | 烷基縮水甘油基 醚(烷基鏈長度) | Precis [®] 900/Hercobond [®] 6363, w/w比率(活 性) | 乙 酸 酐 對 PVAm, w/w比 率(活性) | 活 性 聚 合 物% |
|------|--|--|--------------------------------|------------------|
| 1-23 | Hage [®] 16 (C ₁₆) | 0.5 | | 13.2 |
| 1-24 | Hage [®] 16 (C ₁₆) | 1 | 0.5 | 18.1 |
| 1-25 | Hage [®] 16 (C ₁₆) | 1 | | 18.1 |
| 1-26 | 2-EHGE [®] (C ₈) | 1 | | |
| 1-27 | Epodil [®] 748 (C ₁₂) | 2 | | 24.7 |

| 實例 | 烷基縮水甘油基醚(烷基鏈長度) | Precis [®] 900/Hercobond [®] 6363, w/w比率(活性) | 乙酸酐對PVAm, w/w比率(活性) | 活性合聚物% |
|------|---|--|---------------------|--------|
| 1-28 | Hage [®] 16 (C ₁₆) | 2 | | 20 |
| 1-29 | Hage [®] 16 (C ₁₆) | 2 | 0.18 | 24.5 |
| 1-30 | Hage [®] 16 (C ₁₆) | 3 | | 23.9 |
| 1-31 | Hage [®] 16 (C ₁₆) | 5 | | 20.5 |

Hage[®] 16及2-EHGE[®]係來自SaChem Inc之烷基縮水甘油基醚。
Epodil[®] 748 (C₁₂)來自Air Products Inc。

【0063】實例2. 藉由使(乙烯胺-共-乙烯醇)與烯基琥珀酸酐或烯基烯酮二聚體反應製備之疏水性聚(乙烯胺-共-乙烯醇)。

【0064】在65°C下於500-mL燒瓶中將聚(乙烯胺-共-乙烯醇) (25克活性20/80乙烯胺/乙烯醇, 來自SEKISUI之Selvol[®] CW 5150)之溶液添加至390克水並攪拌2小時。用50%氫氧化鈉水溶液將所得混合物之pH調整至10。在連續攪拌下經20分鐘之時期向此溶液逐滴添加烯基琥珀酸酐(Prequel[®] 2000C, Solenis, LLC, Wilmington, DE, USA), 同時藉由向混合物添加50%之氫氧化鈉水溶液維持pH 9.8。將所得混合物在65°C下攪拌2.5小時, 用水(200 g)稀釋, 冷卻至室溫且用濃鹽酸調整至pH 8.5, 獲得總固體含量為約6%至約10%之半透明或透明溶液。

【0065】表III中之實例2-1至實例2-5係如上文實例2中所闡述使用Prequel[®] 2000C作為疏水物以不同之Prequel[®] 2000C對聚(乙烯胺-共-乙烯醇)重量比來製備。表III之實例2-6至實例2-11係如上文所闡述使用Precis[®] 900作為疏水物以不同之Prequel[®] 2000C對聚(乙烯胺-共-乙烯醇)比率來製備。所得組合物於溶液中係透明或半透明的且儲存穩定。

表III. 疏水性改質之聚(乙烯胺-共-乙烯醇)

| 實例 | 疏水物 | 聚(VAm-VA)之胺莫耳% | 疏水物/PVAm, w/w | AS% | 黏度(cps) | 產物外觀 |
|------|----------------------------|----------------|---------------|------|---------|------|
| 2-1 | Prequel [®] 2000C | 20 | 0.50 | 7 | | 透明 |
| 2-2 | Prequel [®] 2000C | 12 | 0.50 | 6.4 | | 透明 |
| 2-3 | Prequel [®] 2000C | 12 | 0.75 | 6.5 | 352 | 半透明 |
| 2-4 | Prequel [®] 2000C | 12 | 1.00 | 6.65 | | 半透明 |
| 2-5 | Prequel [®] 2000C | 12 | 2.00 | 7.4 | 1524 | 半透明 |
| 2-6 | Precis [®] 900 | 20 | 0.50 | 6.5 | | 透明 |
| 2-7 | Precis [®] 900 | 12 | 0.50 | 6.4 | | 透明 |
| 2-8 | Precis [®] 900 | 12 | 0.75 | 6.5 | | 半透明 |
| 2-9 | Precis [®] 900 | 12 | 1.00 | 6.65 | | 半透明 |
| 2-10 | Precis [®] 900 | 20 | 2.00 | 6.5 | | 半透明 |
| 2-11 | Precis [®] 900 | 12 | 2.00 | 7.3 | | 半透明 |

【0066】 實例3. 藉由使含乙烯胺之霍夫曼產物與烯基琥珀酸酐或烯基烯酮二聚體反應製備之疏水性霍夫曼產物。

【0067】 將霍夫曼產物之經攪拌溶液(100 g, 8.5%活性, 來自SNF之Floret[®] HF92 AC, 含有48莫耳%之乙烯胺單元)用水(100 g)稀釋且藉由用50%氫氧化鈉水溶液處理調整至pH 10。在50°C至70°C下在攪拌下經60分鐘之時期向此溶液逐滴添加指定量之烯基烯酮二聚體(Precis[®] 900, Solenis, and Wilmington, DE, USA)或烯基琥珀酸酐(Prequel[®] 2000C, Solenis, and Wilmington, DE, USA)。將所得混合物在50°C至70°C之溫度下攪拌6小時, 同時用50%氫氧化鈉水溶液將pH維持在9-10。將所得產物冷卻至室溫且用濃鹽酸調整至pH 8, 獲得最終疏水性改質之產物。

【0068】 表IV之實例3-1至3-4係如上文實例3中所闡述使用不同反應性疏水物以聚合物中疏水物對乙烯胺含量之各莫耳比來製備。

表IV. 疏水性含乙烯胺之霍夫曼產物

| 實例 | 疏水物 | 疏水物/乙烯胺莫耳比 | 活性聚合 物% | 黏 度 (cps) |
|-----|----------------|------------|------------|--------------|
| 3-1 | Precis® 900 | 0.5 | 10.6 | 56 |
| 3-2 | Precis® 900 | 0.1 | 8.7 | 100 |
| 3-3 | Prequel® 2000C | 0.5 | 8.2 | 1560 |
| 3-4 | Prequel® 2000C | 0.1 | 5.1 | 40 |

【0069】 實例4. 疏水性含乙烯胺之聚丙烯醯胺聚合物。

【0070】 疏水性聚乙酰胺之溶液(對於實例4-4，15 g活性)係使用如實例1、實例2或實例3中所闡述之程序來製備。藉由在攪拌下添加37%之鹽酸溶液將疏水性聚乙酰胺之pH調整至3.6並用氮氣吹掃30分鐘。添加七水硫酸亞鐵溶液(0.35 g, 1%)，並將所得溶液之溫度升高至60°C。在攪拌下經60分鐘逐滴添加丙烯醯胺溶液(35 g活性固體)，同時經90分鐘時期添加16.5 g之過氧化氫溶液(2.5%)。在過氧化氫添加完成後，將反應在60°C至65°C下保持1小時。在反應結束時添加偏亞硫酸氫鈉溶液(2 ml, 5%)，且然後將所得混合物冷卻至環境溫度並使用氫氧化鈉(50 wt.%)將pH調整至7.0，獲得活性固體在8%至24%範圍內之疏水性產物。

【0071】 實例4-1及4-12係使用如實例4中所使用之類似程序來製備，實例1中之Precis® 900疏水性改質之聚合物作為基礎聚合物，且產物中丙烯醯胺(AM)之活性百分比處於不同位準。

表V. 烷基烯酮二聚體含乙酰胺之聚丙烯醯胺聚合物

| 實例 | 疏水物 | 疏水物/PVAm (w/w) | 活性 AM% | 活性產物% | 黏度(cps) |
|-----|-------------|-------------------|-----------|-------|---------|
| 4-1 | Precis® 900 | 0.25 | 85 | 15.5 | 250 |
| 4-2 | Precis® 900 | 0.5 | 85 | 15.9 | 240 |

| 實例 | 疏水物 | 疏水物/PVAm (w/w) | 活性 AM% | 活性產物% | 黏度(cps) |
|------|-------------------------|-------------------|-----------|-------|---------|
| 4-3 | Precis [®] 900 | 0.5 | 70 | 16.1 | 1500 |
| 4-4 | Precis [®] 900 | 1 | 70 | 21.0 | 665 |
| 4-5 | Precis [®] 900 | 1 | 90 | 10.8 | 290 |
| 4-6 | Precis [®] 900 | 1.25 | 70 | 13.0 | 1592 |
| 4-7 | Precis [®] 900 | 1.5 | 70 | 17.8 | 136 |
| 4-8 | Precis [®] 900 | 1.5 | 90 | 10.8 | 815 |
| 4-9 | Precis [®] 900 | 2 | 70 | 15.7 | 632 |
| 4-10 | Precis [®] 900 | 2 | 80 | 14.6 | 730 |
| 4-11 | Precis [®] 900 | 3 | 90 | 10.9 | 1624 |
| 4-12 | Precis [®] 900 | 3 | 70 | 12.9 | 1552 |

【0072】 實例4-13及4-24係使用與實例4中所闡述相同之程序來製備。使用實例1中之Precis[®] 900疏水性改質之乙醯化含乙烯胺之聚合物作為基礎聚合物，且組合物中丙烯醯胺(AM)之活性百分比列示於表VI中。

表VI. 烷基烯酮二聚體疏水性改質之乙醯化含乙烯胺之聚丙烯醯胺聚合物

| 實例 | 疏水物 | 疏水物 /PVAm (w/w) | 乙酸酐 /PVAm (w/w) | 丙烯醯 胺活性 % | 活性聚 合物% | 黏度(cps) |
|------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|------------|---------|
| 4-13 | Precis [®] 900 | 0.5 | 1 | 70 | 17.5 | |
| 4-14 | Precis [®] 900 | 1 | 0.52 | 75 | 10.7 | 12400 |
| 4-15 | Precis [®] 900 | 1 | 1 | 70 | 19.6 | |
| 4-16 | Precis [®] 900 | 1 | 1 | 90 | 19.6 | 4900 |
| 4-17 | Precis [®] 900 | 1.25 | 0.9 | 80 | 16.7 | 1964 |
| 4-18 | Precis [®] 900 | 1.25 | 0.9 | 90 | 16.0 | 1290 |
| 4-19 | Precis [®] 900 | 1.5 | 0.85 | 80 | 16.7 | 3279 |
| 4-20 | Precis [®] 900 | 1.5 | 0.85 | 90 | 16.2 | 8000 |
| 4-21 | Precis [®] 900 | 2 | 0.35 | 70 | 13.3 | |

| 實例 | 疏水物 | 疏水物 /PVAm (w/w) | 乙酸酐 /PVAm (w/w) | 丙烯醯 胺活性 % | 活性聚 合物% | 黏度(cps) |
|------|-------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|------------|---------|
| 4-22 | Precis® 900 | 3 | 0.15 | 60 | 16.4 | 920 |
| 4-23 | Precis® 900 | 3 | 0.15 | 50 | 12.7 | |
| 4-24 | Precis® 900 | 3 | 0.15 | 70 | 9.5 | |

【0073】 實例4-24及4-36 (表VI及VII)係使用與實例4中所闡述相同之程序來製備。使用實例1中之烷基縮水甘油基醚疏水性改質之含乙烯胺之聚合物作為基礎聚合物，其中用於聚合之丙烯醯胺(AM)之活性百分比之不同位準如表VI及VII中所指示。

表VII. 烷基縮水甘油基醚疏水性改質之含乙烯胺之聚丙烯醯胺聚合物

| 實例 | 烷基縮水甘油基 醚(烷基鏈長度) | 烷基縮水 甘油基醚 /PVAm w/w比率 | 乙酸酐 /PVAm w/w比 率 | 丙烯醯 胺活性 % | 活性 聚 物 % | 黏度 (cps) |
|------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------|-----------------|-------------------|-------------|
| 4-24 | Hage 16 (C ₁₆) | 0.5 | | 70 | 11.4 | |
| 4-25 | Hage 16 (C ₁₆) | 0.5 | | 85 | 15.4 | |
| 4-26 | Hage 16 (C ₁₆) | 1 | | 70 | 11.4 | |
| 4-27 | Hage 16 (C ₁₆) | 1 | | 75 | 9.5 | 7000 |
| 4-28 | Hage 16 (C ₁₆) | 2 | | 70 | 11.2 | |
| 4-29 | Hage 16 (C ₁₆) | 2 | 0.18 | 80 | 12.5 | 1896 |
| 4-30 | Hage 16 (C ₁₆) | 2 | 0.09 | 80 | 9.9 | 714 |
| 4-31 | Hage 16 (C ₁₆) | 3 | | 50 | 18.4 | 928 |
| 4-32 | Hage 16 (C ₁₆) | 3 | | 70 | 13.4 | 368 |
| 4-33 | Epodil® 474 (C ₁₆) | 1 | | 70 | 15.1 | 884 |
| 4-34 | Epodil® 474 (C ₁₆) | 2 | | 70 | 13.9 | 920 |
| 4-35 | 2-EHGE | 1 | | 70 | 17.4 | 1118 |
| 4-36 | 2-EHGE | 2 | | 70 | 15.5 | 558 |

【0074】 實例4-37及4-41係使用與實例4中所闡述相同之程序來製備。使用實例1中之Precis[®] 900疏水性改質之含乙烯胺之聚合物與PEGMO作為基礎聚合物，且產物中丙烯醯胺(AM)之活性百分比處於不同位準(參見表IX)。

表IX. 烷基烯酮二聚體疏水性改質之乙醯化含乙烯胺之聚丙烯醯胺聚合物

| 實例 | 作為基礎材料之實例 | Precis [®] 900/PVAm (w/w) | PEGMO/PVAm (w/w) | 丙烯醯胺活性% | 活性聚合物% | 黏度(cps) |
|------|-----------|------------------------------------|------------------|---------|--------|---------|
| 4-37 | 1-3-1 | 1 | 1 | 70 | 15.8 | 3870 |
| 4-38 | 1-6-1 | 2 | 1 | 70 | 21.7 | 1650 |
| 4-39 | 1-7-1 | 3 | 3 | 70 | 13.7 | 3000 |
| 4-40 | 1-3-2 | 1 | 2 | 70 | 19.8 | 8240 |
| 4-41 | 1-6-2 | 2 | 2 | 70 | 19.3 | 5470 |

【0075】 實例5. 用於產生疏水性含乙烯胺之聚丙烯醯胺聚合物之替代製程。

【0076】 實例5代表用於製備本發明之乙烯基聚合物之一鍋式反應程序。將作為用於聚合之基礎聚合物之聚乙烯胺溶液添加至反應燒瓶，攪拌並藉由向燒瓶逐滴添加37%鹽酸溶液將pH調整至3.6。在攪拌下將丙烯醯胺溶液添加至該溶液並用氮氣吹掃30分鐘。將硫酸亞鐵溶液(基於丙烯醯胺300 ppm)添加至經吹掃之溶液並將溫度調整至65°C。經120分鐘向此逐滴添加過氧化氫溶液(基於丙烯醯胺0.5 w/w%)。在過氧化氫添加完成後，將反應在70°C下保持60分鐘。然後將反應溶液冷卻至環境溫度且使用氫氧化鈉(50%)將pH調整至5.0，獲得活性固體在6%至18%範圍內之產物。由於丙烯醯胺聚合之放熱性質，故此一鍋式反應程序最適合於合成含有

50%以上之疏水性含乙炔胺之基礎聚合物之聚合物。

【0077】 實例6. 評估疏水性含乙炔胺之陽離子聚合物作為製紙應用中之紙軟化劑。

【0078】 將利用上文實例之疏水性含乙炔胺之聚合物製得之紙張的柔軟度(由Handle of Meter (H-o-M)儀器量測)、摩擦係數、水滴施膠性及拉伸強度性質與利用相等活性劑量之基準軟化劑咪唑啉 (Prosoft® TQ218A, 來自Solenis, Wilmington, DE, USA)製得之平板紙張之性質進行比較。

【0079】 使用位於500 Hercules Rd., Wilmington DE之製紙機製紙。紙漿係70% Quinessec硬木漂白牛皮紙及30% Rayonier軟木漂白牛皮紙, 其使用Andritz雙磨盤精製器分別精製至500 ml CSF游離度, 且然後混合以產生100 ppm硬度及50 ppm鹼度之紙漿。系統pH為7.0且儲存溫度為50°C。基重為25 lbs./3000 ft²或16 lbs./3000 ft²。將實例1-4中所使用之疏水性含乙炔胺之聚合物及Prosoft® TQ218A作為軟化劑以相對於乾重紙漿0.3重量%之活性聚合物之含量添加至製紙機之濕端。測定乾拉伸(TAPPI測試方法T494, om-01)及濕拉伸性質。將利用本發明之疏水性聚乙炔胺製得之平板(未起皺)紙張之H-o-M、摩擦係數、水滴施膠性及拉伸強度與利用Prosoft® TQ218A製得之紙進行比較。表X中所示之結果係以相對於空白之百分比表示。

表X. 利用Precis 900疏水性改質之Hercobond® 6363製得之紙張之H-o-M柔軟度、摩擦係數及拉伸強度

| 實例 | 本發明之實例 | 疏水性陽離子聚合物 | 柔軟度 (H-o-M)% | 摩擦係數% | GMT% |
|---------|-----------------|--------------------------|--------------|-------|-------|
| 比較實例6-1 | 空白 | 無 | 100 | 100 | 100 |
| 比較實例6-2 | Prosoft® TQ218A | 基準 | 78.4 | 86.2 | 92.3 |
| 實例6-1 | 實例1-3 | Precis® 900-PVAm (1:1) | 86.5 | 83.3 | 108.0 |
| 實例6-2 | 實例1-6 | Precis® 900-PVAm (2:1) | 80.6 | 79.2 | 102.2 |
| 實例6-3 | 實例1-7 | Precis® 900-PVAm (3:1) | | 70.0 | 93.5 |
| 實例6-4 | 實例1-8 | Precis® 900-PVAm (4:1) | | 73.1 | 100.6 |
| 實例6-5 | 實例1-9 | Precis® 900-PVAm (5:1) | 78.4 | 68.3 | 99.5 |
| 實例6-6 | 實例1-10 | Precis® 900-PVAm (6:1) | 72.9 | 83.0 | 97.4 |
| 實例6-7 | 實例1-19 | Precis® 900-AcPVAm (2:1) | | 63.8 | 95.6 |
| 實例6-8 | 實例1-22 | Precis® 900-AcPVAm (5:1) | 71.5 | 79.4 | 104.7 |

【0080】 結果指示，當與基準Prosoft® TQ218A相比時，經由醃胺化反應向Hercobond® 6363或乙醃化Hercobond® 6363添加100重量%之Precis® 900使得COF值大幅降低，同時展現更高之拉伸強度(參見表IX中之實例6-1至6-8)。相對於利用Prosoft® TQ218A製得之平板紙(實例6-7至6-8)，利用疏水性改質之PVAm製得之平板紙張具有相當或較低之Handle-of-Meter值，此指示紙張更柔軟。當PVAm之一級胺經由乙醃化部分地阻斷時，產物使得紙張之濕強度降低且水施膠性效應降低。

表XI. 利用本發明之疏水性陽離子聚合物製得之紙張之H-o-M柔軟度、摩擦係數及拉伸強度

第 28 頁(發明說明書)

| 實例 | 本發明之實例 | 疏水性陽離子聚合物 | 柔軟度(H-o-M)% | 摩擦係數% | GMT% |
|---------|-----------------|--------------------------|-------------|-------|-------|
| 比較實例6-1 | 空白 | 無 | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 比較實例6-2 | Prosoft® TQ218A | 基準 | 83.8 | 95.6 | 93.4 |
| 實例6-9 | 實例2-3 | Prequel® 2000C-聚(VAm-VA) | 81.9 | 92.1 | 101.2 |
| 實例6-10 | 實例2-4 | Prequel® 2000C-聚(VAm-VA) | 80.9 | 94.6 | 98.2 |
| 實例6-11 | 實例2-5 | Prequel® 2000C-聚(VAm-VA) | 85.5 | 89.2 | 98.9 |

【0081】與Prosoft® TQ218A相比，實例6-9至6-10 (表XI)展示疏水性聚乙酰胺降低H-o-M值(更柔軟之紙張)、降低COF且使乾拉伸升高。產物之水滴施膠性低於Prosoft® TQ218A，此指示紙張之分散性較佳。

表XII. 利用本發明之疏水性陽離子聚合物製得之紙張之H-o-M柔軟度、摩擦係數及拉伸強度

| 實例 | 本發明之實例 | 疏水性陽離子聚合物 | 柔軟度(H-o-M)% | 摩擦係數% | GMT% |
|---------|-----------------|-----------------------|-------------|-------|-------|
| 比較實例6-1 | 空白 | 無 | 100 | 100 | 100 |
| 比較實例6-2 | Prosoft® TQ218A | 基準 | 92.6 | 87.2 | 90.2 |
| 實例6-12 | 實例4-26 | Hage16® - PVAm/PAM | 94.5 | 87.0 | 114.0 |
| 實例6-13 | 實例4-33 | Epodil® 478- PVAm/PAM | 97.4 | 90.2 | 120.2 |
| 實例6-14 | 實例4-35 | 2-EHGE® - PVAm/PAM | 98.1 | 95.2 | 120.6 |
| 實例6-15 | 實例4-4 | Precis® 900- PVAm/PAM | 94.7 | 90.4 | 112.2 |
| 實例6-16 | 實例4-9 | Precis® 900- PVAm/PAM | 95.0 | 81.6 | 105.1 |

| 實例 | 本發明之實例 | 疏水性陽離子聚合物 | 柔軟度(H-o-M)% | 摩擦係數% | GMT % |
|--------|--------|--|-------------|-------|-------|
| 實例6-17 | 實例4-10 | Precis [®] 900-PVAm/PAM | 93.8 | 92.6 | 108.0 |
| 實例6-18 | 實例4-37 | Precis [®] 900-PVAm-PEGMO/PAM | 98.5 | 70.4 | 101.5 |
| 實例6-19 | 實例4-38 | Precis [®] 900-PVAm-PEGMO/PAM | 96.1 | 77.7 | 112.6 |
| 實例6-20 | 實例4-39 | Precis [®] 900-PVAm-PEGMO/PAM | 94.0 | 88.3 | 108.5 |

【0082】 表XII之實例6-12至6-20進一步展示疏水性改質之含乙酰胺之聚合物之丙烯醯胺聚合物(參見實例4)降低H-o-M值(更柔軟之紙張)、相對於空白具有較低之COF及較高之乾拉伸且提供改良之拉伸強度。產物賦予紙張之水滴施膠性與Prosoft[®] TQ218A相當。

【0083】 實例7. 疏水性改質之含乙酰胺之軟化劑乳液及軟化劑/非離子表面活性劑摻合物之製備。

【0084】 使用以下方法使表XII中所列示之疏水性改質之含乙酰胺之軟化劑乳化。將50 g軟化劑樣品(於水中之10%固體分散液)於烘箱中加熱至65°C。然後將加熱之樣品與50 g熱水(70°C)一起裝載至加熱之摻和器罐(70°C)中。將熱混合物立即在「高」上摻和90秒。若需要，在摻和後用稀H₂SO₄或NaCO₃調整乳液之pH (目標pH約7-8)。使乳液(5%固體)冷卻至室溫，之後添加至成型之薄型紙。

【0085】 使用實例7中所闡述之方法來製備表XII中所列示之軟化劑/非離子表面活性劑摻合物。將30 g軟化劑樣品(於水中之10%固體乳液)於烘箱中加熱至65°C。然後將加熱之樣品與68克熱水(70°C)及2 g期望之非

離子表面活性劑(例如對於60:40摻合物，Huntsman Surfonic[®] L24-12)一起裝載至加熱之摻和器罐(70°C)中。將熱混合物立即在「高」上摻和90秒。若需要，在摻和後用稀H₂SO₄或NaCO₃調整乳液之pH(目標pH約7-8)。使乳液(5%總固體)冷卻至室溫，之後添加至成型之薄型紙。

【0086】 實例8. 疏水性含乙烯胺之軟化劑乳液及軟化劑/非離子表面活性劑摻合物之表面添加。

【0087】 使用Little Giant Speedy Label Maker平版印刷機(參見圖1，Sohn Manufacturing Inc. Elkhart Lake, Wisconsin)利用疏水性含乙烯胺之軟化劑對市售起皺衛生紙捲進行表面處理。使用可自Office Depot獲得之單層薄型紙用於評估(Marcal紙巾，連續卷，15 g/m²基重)。

【0088】 藉由調整疏水性聚乙烯胺乳液之活性固體%來控制添加至紙巾之軟化劑之量。基於平版印刷機上紙巾之濕「吸收(pick-up)」%及期望之軟化劑添加濃度來選擇乳液之活性固體%。使用印刷前紙巾之乾重與印刷後紙巾之濕重的差來計算濕吸收。舉例而言，10%濕吸收下之2.5%固體乳液使得軟化劑添加濃度為0.25%或5磅/噸(ppt)處理之紙巾。將經軟化劑處理之紙巾在80°C下乾燥30分鐘，然後在測試前使其在50%相對濕度及72°C下進行平衡。

【0089】 實例9. Precis[®] 900疏水性改質之聚乙烯胺軟化劑乳液及軟化劑/非離子表面活性劑摻合物-表面添加之評估。

【0090】 使用實例8中所闡述之表面添加方法測試三種Precis[®] 900疏水性改質之聚乙烯胺軟化劑。使用實例1中所闡述之方法以0.25:1、0.5:1及1:1之Precis[®] 900:聚乙烯胺比率製備軟化劑。將三種軟化劑中之每一者「原樣」及作為與聚乙二醇(400 MW)單油酸酯(一種可自

Manufacturers Chemicals, Cleveland, TN獲得之市售紙巾軟化劑)之60:40及20:80摻合物進行測試。使用實例7中所闡述之方法製備Precis[®] 900疏水性改質之聚乙烯胺之乳液及Precis[®] 900疏水性改質之聚乙烯胺/非離子表面活性劑摻合物。對於「原樣」及PEGMO摻合物，將Precis[®] 900疏水性改質之聚乙烯胺軟化劑之總量/PEGMO添加濃度固定在0.25%。使用機器方向(MD)拉伸強度(MTS System -5測試機器)及Handle-o-Meter柔軟度(H-o-M, Thwing-Albert Instrument Company, 型號211-300)作為軟化劑性能之量度。使用標準Tappi方法進行兩種測試：拉伸強度(T-494)及H-o-M柔軟度(T-498)。

【0091】 將ProSoft[®] TQ218A (一種可自Solenis Inc., Wilmington, DE獲得之市售紙巾軟化劑)及PEGMO作為市售軟化劑對照進行評估。測試軟化劑對照以幫助量化Precis[®] 900疏水性改質之聚乙烯胺軟化劑之益處。兩種對照均係以0.25%之添加濃度進行測試。亦將水處理紙巾之樣品作為「空白」進行測試。

【0092】 表面處理紙巾之MD拉伸強度及H-o-M柔軟度測試之結果示於表XII中。ProSoft[®] TQ218A及PEGMO對照給出H-o-M柔軟度之預期改良(相對於水處理之「空白」，較低之H-o-M值意味著紙巾更柔軟)。然而，ProSoft[®] TQ218A及PEGMO對照對拉伸強度具有負面效應(相對於水處理之「空白」)。儘管對照獲得改良之柔軟度，但拉伸強度亦降低。

【0093】 所有三種Precis[®] 900疏水性改質之聚乙烯胺軟化劑均使得H-o-M柔軟度及拉伸強度之「平衡」改良。0.25:1及0.5:1 Precis[®] 900疏水性改質之聚乙烯胺軟化劑使表面處理紙巾較未經處理之「空白」更柔軟(更低之H-o-M值)且更強(更高之拉伸強度)。1:1 Precis[®] 900疏水性改質

之聚乙烯胺軟化劑所產生之處理紙巾與ProSoft[®] TQ218A及PEGMO對照一樣柔軟，但拉伸強度顯著更高。用Precis[®] 900疏水性改質之聚乙烯胺軟化劑獲得之紙巾柔軟度與拉伸強度之間的改良關係以圖形方式示於圖2中。

【0094】表XIII中所示之Precis[®] 900疏水性改質之聚乙烯胺軟化劑與PEGMO之60:40及20:80摻合物亦產生具有改良之H-o-M柔軟度及拉伸強度平衡之表面處理薄型紙。一般而言，經Precis[®] 900疏水性改質之聚乙烯胺PEGMO摻合物處理之薄型紙與經ProSoft[®] TQ218A及PEGMO市售軟化劑對照處理之薄型紙一樣柔軟且具有顯著更高之拉伸強度。

表XIII. 印刷至紙巾上之Precis[®] 900疏水性改質之聚乙烯胺- w/w
PEGMO -表面添加- H-o-M柔軟度及拉伸強度

| 實例 | 本發明之實例 | 疏水性陽離子聚合物 | H-o-M 柔軟度 | 拉伸強度 |
|---------|-----------------------------|---|-----------|-------|
| 比較實例7-1 | 空白 | 無 | 100% | 100% |
| 比較實例7-2 | Prosoft [®] TQ218A | 無 | 84.2 | 91.7 |
| 比較實例7-3 | 聚乙二醇單油酸酯 (PEGMO) | 無 | 88.3 | 92.9 |
| 實例7-4 | 實例1-1 | Precis [®] 900-PVAm (1:1) | 84.2 | 95.2 |
| 實例7-5 | 實例1-2 | Precis [®] 900-PVAm (0.5:1) | 91.3 | 101.8 |
| 實例7-6 | 實例1-3 | Precis [®] 900-PVAm (0.25:1) | 90.3 | 103.0 |
| 實例7-7 | 實例1-1 | Precis [®] 900-PVAm (1:1) 與 PEGMO 之 60:40 摻合物 | 86.4 | 99.5 |

| 實例 | 本發明之實例 | 疏水性陽離子聚合物 | H-o-M 柔軟度 | 拉伸強度 |
|--------|--------|--|-----------|-------|
| 實例7-8 | 實例1-2 | Precis [®] 900-PVAm (0.5:1) 與 PEGMO 之 60:40 摻合物 | 87.2 | 101.2 |
| 實例7-9 | 實例1-3 | Precis [®] 900-PVAm (0.25:1) 與 PEGMO 之 60:40 摻合物 | 88.0 | 98.4 |
| 實例7-10 | 實例1-1 | Precis [®] 900-PVAm (1:1) 與 PEGMO 之 20:80 摻合物 | 85.5 | 96.9 |
| 實例7-11 | 實例1-2 | Precis [®] 900-PVAm (0.5:1) 與 PEGMO 之 20:80 摻合物 | 85.6 | 95.2 |
| 實例7-12 | 實例1-3 | Precis [®] 900-PVAm (0.25:1) 與 PEGMO 之 20:80 摻合物 | 88.7 | 101.1 |

【0095】 實例10. Precis[®] 900疏水性改質之含乙烯胺之聚丙烯醯胺軟化劑及軟化劑/非離子表面活性劑摻合物-表面添加之評估。

【0096】 使用實例7中所闡述之方法製備Precis[®] 900疏水性改質之含乙烯胺之聚丙烯醯胺軟化劑之乳液(實例4-3)。使用實例8中所闡述之表面添加方法來評估軟化劑乳液。將Precis[®] 900疏水性改質之含乙烯胺之聚丙烯醯胺乳液「原樣」且與PEGMO共乳化(7:3摻合物)進行測試。如表XIV中可見，對於「原樣」及PEGMO摻合物，Precis[®] 900疏水性改質之含乙烯胺之聚丙烯醯胺/PEGMO之總量固定在0.25%。

【0097】 亦評估三種對照。PEGMO作為市售軟化劑對照進行評估。

將未經改質之含乙烯胺之聚丙烯醯胺樣品作為乾強度對照進行評估(使用實例4中所闡述之方法製得，但不添加Precis[®] 900)。另外，將未經改質之含乙烯胺之聚丙烯醯胺作為7:3聚合物:PEGMO摻合物進行測試。所有三種對照均係以0.25%之添加濃度來測試。將水處理紙巾之樣品作為「空白」進行測試。使用機器方向(MD)拉伸強度及H-o-M柔軟度作為軟化劑性能之量度。

【0098】 表面處理紙巾之MD拉伸強度及H-o-M柔軟度測試之結果示於表XIV及圖3中。PEGMO軟化劑對照給出改良 H-o-M柔軟度之預期(相對於水處理之「空白」，較低之H-o-M值意味著紙巾更柔軟。)。然而，PEGMO對照對拉伸強度具有負面效應(相對於水處理之「空白」)。儘管藉由向組合物添加PEGMO獲得改良之柔軟度，但添加以降低拉伸強度為代價。未經改質之含乙烯胺之聚丙烯醯胺乾強度對照增加薄型紙之拉伸強度，但降低經處理薄型紙之柔軟度(H-o-M值高於「空白」)。未經改質之含乙烯胺之聚丙烯醯胺/PEGMO摻合物改良經處理紙巾之柔軟度，但導致拉伸強度降低。

【0099】 Precis[®] 900疏水性改質之含乙烯胺之聚丙烯醯胺軟化劑及相應PEGMO摻合物使得H-o-M柔軟度及拉伸強度之「平衡」改良。該兩者均使表面處理紙巾較未經處理之「空白」更柔軟(更低之H-o-M值)且更強(更高之拉伸強度)。

表XIV. Precis[®] 900疏水性改質之含乙烯胺之聚丙烯醯胺聚合物-
w/wo PEGMO -表面添加- H-o-M柔軟度及拉伸強度

| 實例 | 本發明之實例 | 疏水性陽離子聚合物 | H-o-M 柔軟度 | MD- 拉伸 |
|---------|---------------------|---|-----------|--------|
| 比較實例8-1 | 空白 | 無 | 100% | 100% |
| 比較實例8-2 | 聚乙二醇單油酸酯 (PEGMO) | 無 | 89.4 | 71.2 |
| 比較實例8-3 | | 未經改質之 Hercobond [®] 6363 - 聚丙烯醯胺(1.5:8.5)聚合物 | 106.0 | 110.3 |
| 比較實例8-4 | | 比較實例8-3 與PEGMO之7:3摻合物 | 88.9 | 89.3 |
| 實例8-5 | 實例4-3 | Precis [®] 900-Hercobond [®] 6363 (0.5:1) 3:7 聚丙烯醯胺聚合物 | 111.0 | 88.4 |
| 實例8-6 | 實例4-3 | Precis [®] 900-Hercobond [®] 636 (0.5:1) 3:7 聚丙烯醯胺聚合物 與PEGMO之7:3摻合物 | 103.6 | 84.8 |

【0100】 實例11. Precis[®] 900及烯基琥珀酸酐(ASA)疏水性改質之乙烯胺-乙烯醇共聚物軟化劑及軟化劑/非離子表面活性劑摻合物-表面添加之評估。

【0101】 使用實例7中所闡述之方法製備Precis[®] 900 (實例2-9)及ASA (實例2-4)疏水性改質之乙烯胺-乙烯醇共聚物軟化劑之乳液。使用實例8中所闡述之表面添加方法來評估軟化劑乳液。將Precis[®] 900疏水性改質之聚(乙烯胺-共-乙烯醇)乳液「原樣」且與PEGMO共乳化(7:3摻合物)進行測試。對於「原樣」軟化劑乳液及PEGMO摻合物，將總軟化劑及軟化劑/PEGMO添加濃度固定在0.25。

【0102】 測試兩種市售對照以量化Precis 900及ASA疏水性改質之聚(乙烯胺-共-乙烯醇)軟化劑之益處。將ProSoft® TQ218A作為市售軟化劑對照進行評估。另外，將未經改質之聚(乙烯胺-共-乙烯醇)樣品(Sekisui Inc.)作為乾強度對照進行評估。兩種對照均係以0.25%之添加濃度進行測試。將水處理紙巾之樣品作為「空白」進行測試。使用MD拉伸強度及H-o-M柔軟度作為軟化劑性能之量度。

【0103】 表面處理紙巾之MD拉伸強度及H-o-M柔軟度測試之結果示於表XV及圖4中。ProSoft® TQ218A軟化劑對照給出H-o-M柔軟度之預期改良(相對於水處理之「空白」，較低之H-o-M值意味著紙巾更柔軟)。然而，ProSoft® TQ218A對照對拉伸強度具有負面效應(相對於水處理之「空白」)。儘管藉由添加ProSoft® TQ218A獲得改良之柔軟度，但亦降低拉伸強度。未經改質之乙烯胺-乙烯醇共聚物乾強度對照增加紙巾之拉伸強度，但降低柔軟度(當與「空白」相比時，H-o-M值較高)。

【0104】 Precis® 900及ASA疏水性改質之乙烯胺-乙烯醇共聚物軟化劑以及Precis® 900疏水性改質之乙烯胺-乙烯醇共聚物PEGMO摻合物使得Handle-o-Meter柔軟度及拉伸強度之「平衡」改良。所有三者均使表面處理紙巾更柔軟(更低之H-o-M值)且與未經處理之「空白」一樣強。

表XV. Precis® 900及ASA疏水性改質之聚(乙烯胺-共-乙烯醇)聚合物
- w/wo PEGMO -表面添加- H-o-M柔軟度及拉伸強度

| 實例 | 本發明之實例 | 疏水性陽離子聚合物 | H-o-M 柔軟度 | MD-拉伸 |
|---------|-----------------|-----------|-----------|-------|
| 比較實例9-1 | 空白 | 無 | 100% | 100% |
| 比較實例9-2 | ProSoft® TQ218A | 無 | 88.1 | 86.8 |

| | | | | |
|---------|-------|--|-------|-------|
| 比較實例9-3 | 市售樣品 | 未經改質之聚(乙烯胺-共-乙醇) 12:88比率 | 103.8 | 104.8 |
| 實例9-4 | 實例2-4 | 1:1 Prequel [®] 2000C 疏水性改質之聚(乙烯胺-共-乙醇) | 92.8 | 101.9 |
| 實例9-5 | 實例2-9 | 1:1 Precis [®] 900 疏水性改質之聚(乙烯胺-共-乙醇) | 94.1 | 98.7 |
| 實例9-6 | 實例2-9 | 1:1 Precis [®] 900 疏水性改質之聚(乙烯胺-共-乙醇) 與PEGMO之7:3摻合物 | 92.5 | 101.0 |

【0105】 實例12. 疏水性含乙烯胺之陽離子聚合物用於改良印刷及書寫紙等級之膨鬆度之評估。

【0106】 藉由基重及測徑器測定紙膨鬆度，將利用本發明之疏水性含乙烯胺之聚合物製得之紙張的拉伸及ZDT強度性質與利用相等活性劑量之基準軟化劑咪唑啉(Prosoft[®] TQ218A，來自Solenis, Wilmington, DE, USA)製得之紙張之性質進行比較。

【0107】 使用位於500 Hercules Rd., Wilmington DE之製紙機製紙。紙漿係70% Quinessec硬木漂白牛皮紙及30% Rayonier軟木漂白牛皮紙，其使用Andritz雙磨盤精製器分別精製至450 ml CSF游離度，且然後混合以產生100 ppm硬度及50 ppm鹼度之紙漿。系統pH為7.5且儲存溫度為50°C。基重為50 lbs./3000 ft²。將上文實例中之疏水性含乙烯胺之聚合物及Prosoft[®] TQ218A作為軟化劑以相對於乾紙漿0.1重量%至0.4重量%之活性聚合物之含量添加至製紙機之濕端。將Stalok 300 (AE Staley, Decatur, IL)以0.75%在原料幫浦入口處添加。將Prequel 1000 (0.08% Solenis, Wilmington, DE)及明礬(0.25%)分別添加至第三混合器及第四混合器。將單一壓區壓延壓力設定為40 psi載荷。測定乾拉伸(TAPPI測試方法T494，om-01)及ZDT。將利用本發明實例製得之紙張之膨鬆度及強度

性質與利用Prosoft® TQ218A製得之紙張進行比較，且在表XVI中表示為相對於空白之%。

表XVI. 與Prosoft® TQ218A相比，利用基於乙炔胺之疏水性陽離子聚合物製得之紙張之膨鬆度、拉伸及ZDT 強度

| 實例 | 本發明之產物實例 | 疏水性陽離子聚合物 | 劑量(相對於乾纖維之%) | 膨鬆度% | GMT% | ZDT% |
|---------|-----------------|--|--------------|-------|-------|------|
| 比較實例6-1 | 空白 | 無 | | 100 | 100 | 100 |
| 比較實例6-2 | Prosoft® TQ218A | 基準 | 0.2 | 102.1 | 81.8 | 73.0 |
| | | | 0.4 | 106.0 | 67.2 | 52.6 |
| 實例12-1 | 實例 4-32 | C ₁₆ GE (3-1)PVAm-PAM (30-70) | 0.2 | 104.3 | 105.0 | 98.6 |
| | | | 0.4 | 102.1 | 103.3 | 97.4 |
| 實例12-2 | 實例 1-31 | C ₁₆ GE (5-1)PVAm | 0.2 | 108.5 | 85.8 | 75.6 |
| | | | 0.4 | 107.5 | 78.0 | 69.5 |

【0108】 表XVI中之實例12-1展示在提供較高之GMT拉伸的同時增加紙膨鬆度。

【0109】 實例12-2較Prosoft TQ218A (比較實例6-2)給出更高之膨鬆度改良且對GMT及ZDT拉伸強度之負面影響更小。

【0110】 亦評估本發明之基於乙炔胺之疏水性陽離子聚合物與陰離子聚合物(在此評估中為Hercobond® 2000 (可自Solenis, Wilmington, DE, USA獲得))之組合之印刷及書寫紙膨鬆度改良。使用HST施膠機評估彼等聚合物對紙施膠之效應。

表XVII. 與Prosoft® TQ218A相比，利用基於乙炔胺之疏水性陽離子聚合物製得之紙張之膨鬆度、拉伸、ZDT及HST

| 實例 | 本發明之產物實例 | 疏水性陽離子聚合物(相對於乾纖維之劑量) | 共添加劑(相對於乾纖維之劑量) | 膨鬆度% | GMT % | ZDT% | HST施膠性(sec.) |
|----------|-----------------|---------------------------------------|------------------------|-------|-------|-------|--------------|
| 比較實例 6-1 | 空白 | 無 | | 100 | 100 | 100 | 146 |
| 比較實例 6-2 | Prosoft® TQ218A | TQ218A (0.2%) | 0.2 | 100.0 | 77.5 | 77.1 | 0 |
| | | TQ218A (0.4%) | 0.4 | 112.2 | 68.8 | 54.6 | 0 |
| 實例 12-3 | 實例1-25 | C ₁₂ AGE-PVAm (1:1) (0.2%) | | 105.6 | 102.2 | 109.6 | 628 |
| | | C ₁₂ AGE-PVAm (1:1) (0.4%) | | 108.5 | 94.2 | 97.4 | 1072 |
| 實例 12-4 | | C ₁₂ AGE-PVAm (1:1) (0.2%) | Hercobond® 2000 (0.2%) | 105.6 | 102.1 | 108.3 | 658 |
| | | C ₁₂ AGE-PVAm (1:1) (0.4%) | | 110.3 | 99.2 | 99.3 | 736 |
| 實例 12-5 | 實例1-28 | C ₁₂ AGE-PVAm (2:1) (0.2%) | | 109.0 | 85.2 | 78.3 | 277 |
| | | C ₁₂ AGE-PVAm (2:1) (0.4%) | | 107.3 | 85.5 | 77.6 | 369 |
| 實例 12-6 | | C ₁₂ AGE-PVAm (2:1) (0.2%) | Hercobond® 2000 (0.2%) | 106.5 | 98.2 | 95.2 | 512 |
| | | C ₁₂ AGE-PVAm (2:1) (0.4%) | | 108.1 | 94.0 | 84.6 | 111 |
| 實例 12-7 | 實例4-38 | P900-PVAm-PEGMO/PAM, 0.2 | | 101.1 | 94.3 | 95.8 | 17 |
| | | P900-PVAm-PEGMO/PAM, 0.2 | | 103.8 | 93.0 | 89.6 | 6 |

【0111】 表XVII中之結果展示實例6-1、6-2及12-3至12-7中之每一者之膨鬆度改良。若干實例(實例12-3、12-4、12-6及12-7)維持大部分GTM強度，而基準Prosoft® TQ218A (比較實例6-2)顯著降低強度性質。Prosoft® TQ218A亦將HST施膠性降低至0，而若干實例提供改良之對紙

張之施膠效應。本發明之疏水性陽離子聚合物與Hercobond[®] 2000之組合(實例12-6)產生之GMT強度高於單獨之陽離子聚合物(實例12-5)。結果指示，Hercobond[®] 2000改良強度性質，且對利用本發明之含乙烯胺之疏水性陽離子聚合物製得之紙張之膨鬆度具有極小影響。

【0112】 雖然已關於本發明組合物、製備該等組合物之方法及該等組合物之用途之具體實施例對其進行闡述，但熟習此項技術者應明瞭眾多其他形式及修改。隨附申請專利範圍應解釋為涵蓋所有此等在本發明之真正精神及範圍內之明顯形式及修改。

【符號說明】

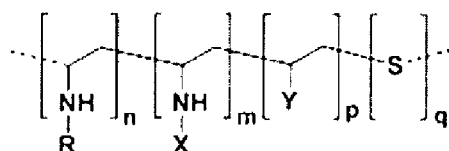
【0113】

- 1.1 墨水盤
- 1.2 軟化劑添加點
- 1.3 去除過量墨水之刮刀
- 1.4 控制所轉移之體積
- 1.5 控制表面覆蓋
- 1.6 Anitox輥
- 1.7 印版輥筒
- 1.8 傳送輥筒
- 1.9 重繞機
- 1.10 底層紙張輥

【發明申請專利範圍】

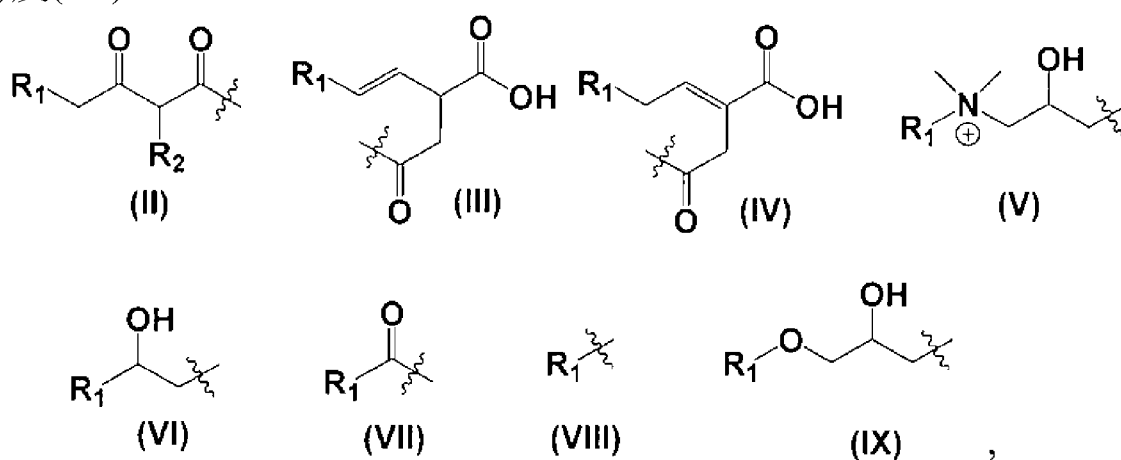
【第1項】

一種疏水性之含乙烯胺之聚合物，其包含乙烯基單體及基礎聚合物，該基礎聚合物包含具有式(I)之疏水性改質之乙烯胺重複單元：



(I)

其中R係氫或乙醯基或藉助該聚合物中乙烯胺之邁克爾加成(Michael addition)已反應之 α,β -不飽和烷基羰基化合物；Y係選自由以下組成之群：羥基、羧酸及醯胺；S係聚合二烯丙基二甲基氯化銨之重複單元；X係選自由以下各式組成之群：(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)及(IX)：



其中R₁及R₂相同或不同地係具有最多22個碳原子及最多4個雙鍵之直鏈、具支鏈脂肪族、烯屬或芳香族基團，且

其中虛線係連結式(I)之該等重複單元與由式(II)、(III)、(IV)、(V)、(VI)、(VII)、(VIII)及(IX)組成之基團之鍵，且其中n可為0莫耳%至約99莫耳%，m可為約0.1莫耳%至約90莫耳%，p可為0莫耳%至約98莫耳%，且q可為0莫耳%至約50莫耳%。

【第2項】

如請求項1之聚合物，其中R係乙醯基；X係選自由式(III)、(IV)及(V)組成之群；其中R₁及R₂相同或不同地係具有最多22個碳原子及最多4個雙鍵之直鏈、具支鏈脂肪族、烯屬或芳香族基團；其中n為約5莫耳%至約40莫耳%，m為約60莫耳%至約95莫耳%，且p及q為0莫耳%。

【第3項】

如請求項1之聚合物，其中R係氫；X係選自由式(III)、(IV)及(V)組成之群；其中R₁及R₂相同或不同地係具有最多22個碳原子及最多4個雙鍵之直鏈、具支鏈脂肪族、烯屬或芳香族基團；其中n為約0.5莫耳%至約20莫耳%，m為約0.5莫耳%至約40莫耳%，且p為約50莫耳%至約95莫耳%。

【第4項】

如請求項1之聚合物，其中該乙烯基單體係選自由以下組成之群：丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、第三丁基丙烯醯胺、N-烷基丙烯醯胺、N-烷基甲基丙烯醯胺、N-[3-(丙基)三甲基氯化銨]丙烯醯胺、N-[3-(丙基)三甲基氯化銨]甲基丙烯醯胺、丙烯酸甲基酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸甲基酯、甲基丙烯酸烷基酯、丙烯酸芳基酯、甲基丙烯酸芳基酯、[2-(甲基丙烯醯基氧基)乙基]-三甲基氯化銨、N-[3-(二甲基胺基)丙基]丙烯醯胺、N-[3-(二甲基胺基)丙基]甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺、丙烯酸2-羥基乙基酯、丙烯腈、乙烯基吡啶、1-乙基-2-吡咯啉酮、丙烯醯胺基丙基三甲基氯化銨及其組合。

【第5項】

如請求項1之聚合物，其中該基礎聚合物對該乙烯基單體之莫耳比為約5:95至約50:50。

【第6項】

如請求項1之聚合物，其中n為約10莫耳%至約60莫耳%，m為約1莫耳%至約90莫耳%，p為0莫耳%，且q為0莫耳%；其中該乙烯基單體係丙烯醯胺；且其中該基礎聚合物對丙烯醯胺之莫耳比為約5:90至約50:50。

【第7項】

如請求項6之聚合物，其中該基礎聚合物對丙烯醯胺之莫耳比為約10:90至約30:70。

【第8項】

如請求項1至7中任一項之聚合物，其進一步包含表面活性劑，其中該表面活性劑係選自由以下組成之群：分子量小於約5,000道爾頓(Dalton)之聚乙二醇、長鏈烷基醚、烷醇醯胺、烷氧基化醇、胺氧化物、乙氧基化胺、烷氧基化醯胺、EO-PO-嵌段共聚物、烷基縮水甘油基醚封端之聚乙二醇、烷氧基化脂肪醇、烷氧基化脂肪酸酯、烷基芳基烷氧基化物、去水山梨醇衍生物、聚甘油基脂肪酸酯、烷基(聚)葡萄糖苷、基於氟碳之表面活性劑、軟化劑及解膠劑，及其組合。

【第9項】

如請求項8之聚合物，其中該長鏈烷基醚係PEGMO (聚乙二醇(400 MW)單油酸酯)，及其中該軟化劑及解膠劑係雙醯胺軟化劑、咪唑啉解膠劑或四級銨酯。

【第10項】

一種製備如請求項1之疏水性之含乙烯胺之乙烯基聚合物的方法，其包含以下步驟：(1) 使包含如請求項1所定義之包含具有式(I)之疏水性改質之乙烯胺重複單元之基礎聚合物的水溶液或分散液與選自由C₄或更長碳

鏈疏水性烷基化試劑及醯化反應性試劑組成之群之化合物反應，其中該基礎聚合物的水溶液或分散液具有介於約1%至約50%之間的活性固體含量，其中該基礎聚合物的水溶液或分散液之pH係在約6至約12之範圍內，且該方法係在介於約5°C及約80°C之反應溫度下進行一段從約6分鐘至約8小時之時間。

【第11項】

如請求項10之方法，其中該基礎聚合物的水溶液或分散液具有介於約1%至約15%之間的活性固體含量。

【第12項】

如請求項10之方法，其中該基礎聚合物的水溶液或分散液具有介於約3%至約8%之間的活性固體含量。

【第13項】

如請求項10之方法，其中該方法係在介於約40°C及約80°C之反應溫度下進行。

【第14項】

如請求項10之方法，其中該方法係在介於約55°C及約75°C之反應溫度下進行。

【第15項】

如請求項10之方法，其中該方法係進行一段從約30分鐘至約2.5小時之時間。

【第16項】

如請求項10之方法，其中該方法係進行一段從約40分鐘至約80分鐘之時間。

【第17項】

一種製紙方法，其包含：

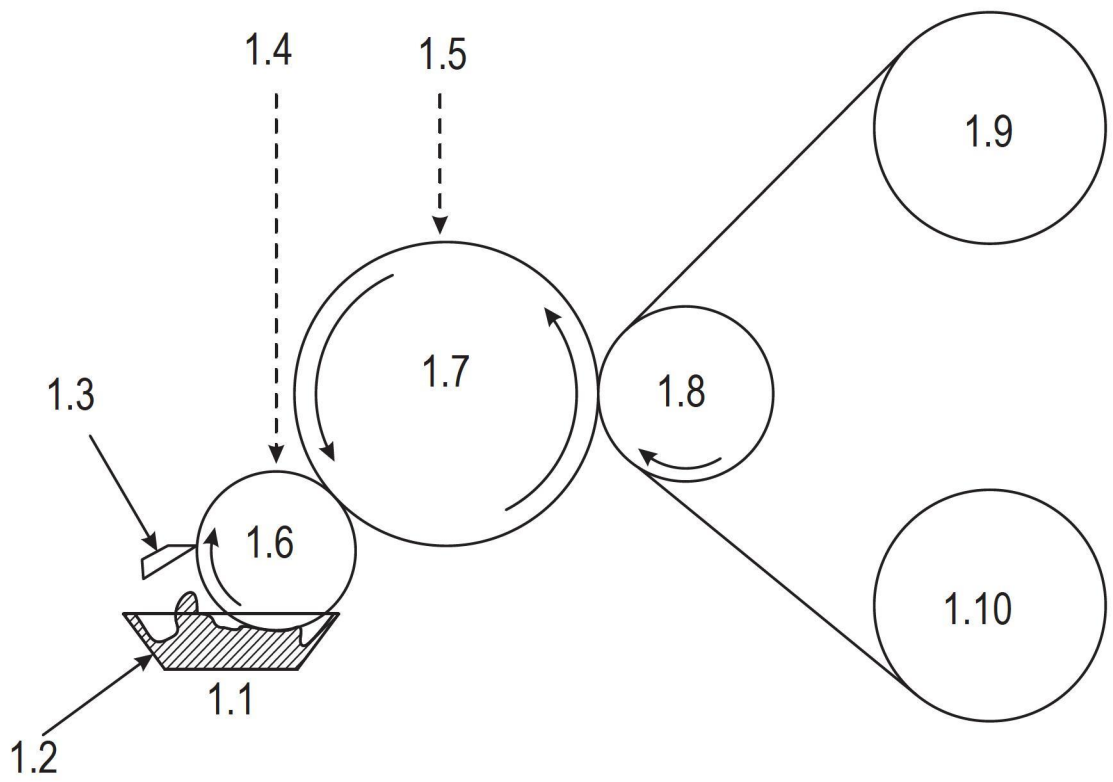
提供如請求項1之疏水性之含乙烯胺之聚合物；

用該疏水性之含乙烯胺之聚合物處理紙配料或成型之紙張。

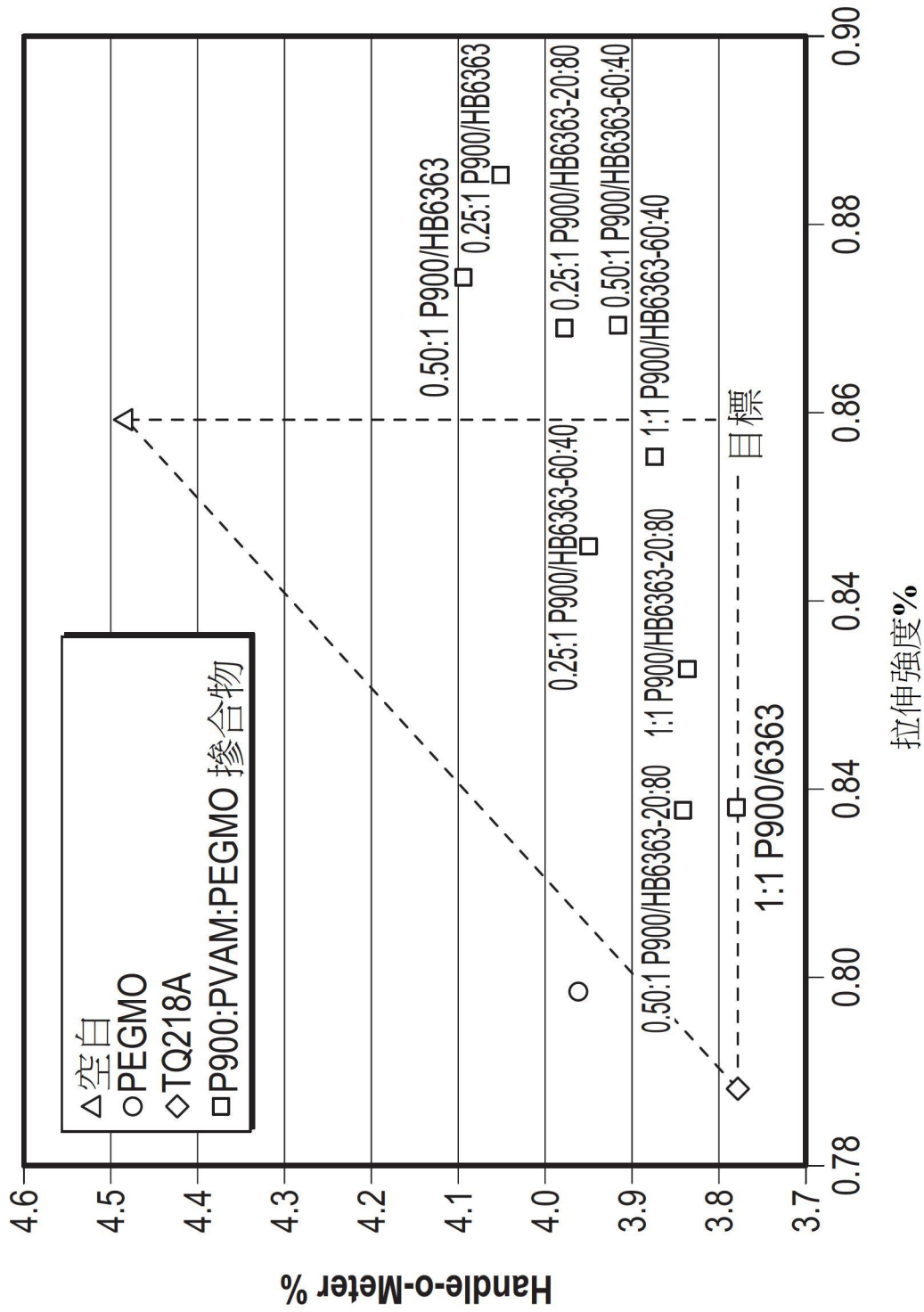
【第18項】

一種紙，其係使用如請求項1之疏水性之含乙烯胺之聚合物製得。

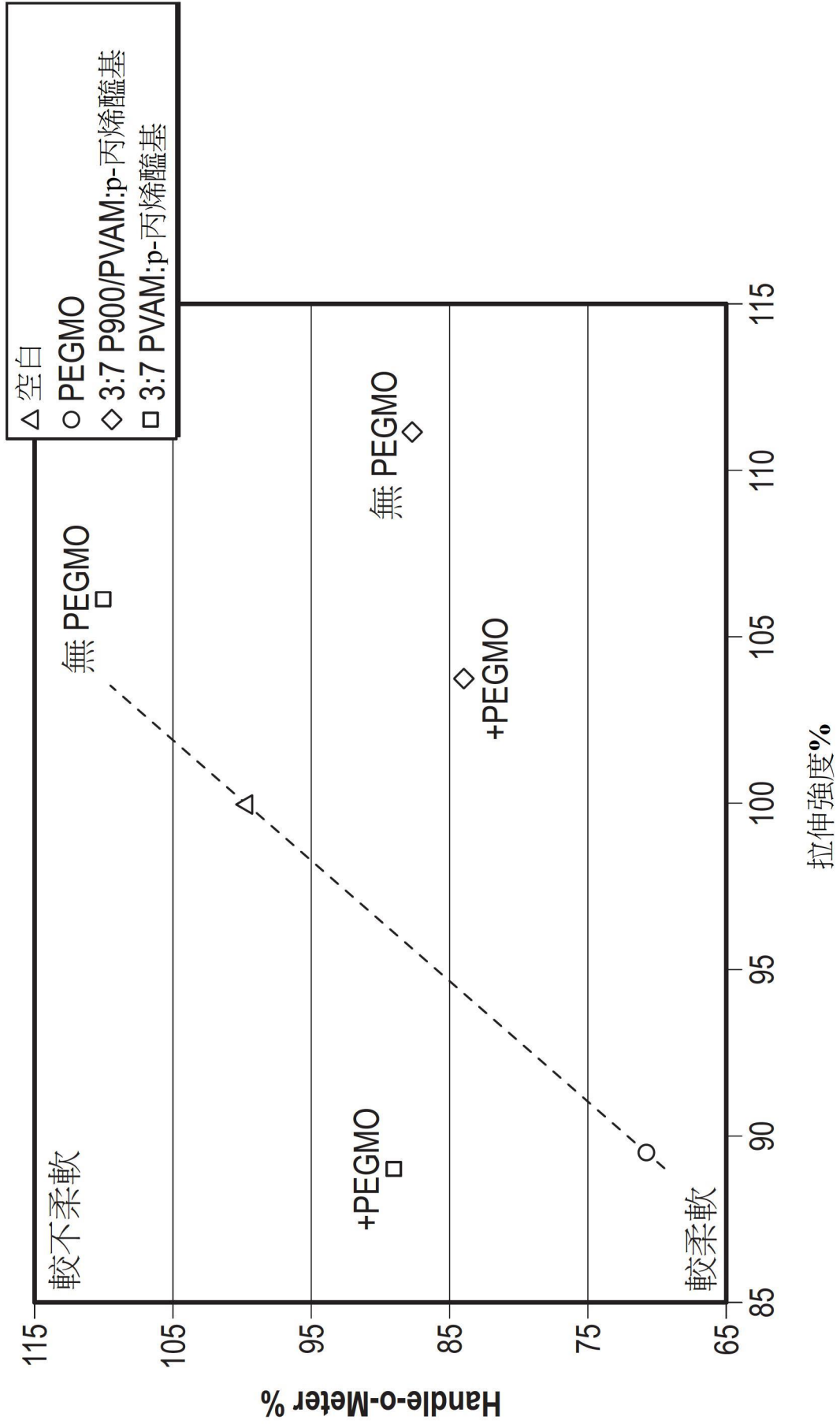
【發明圖式】



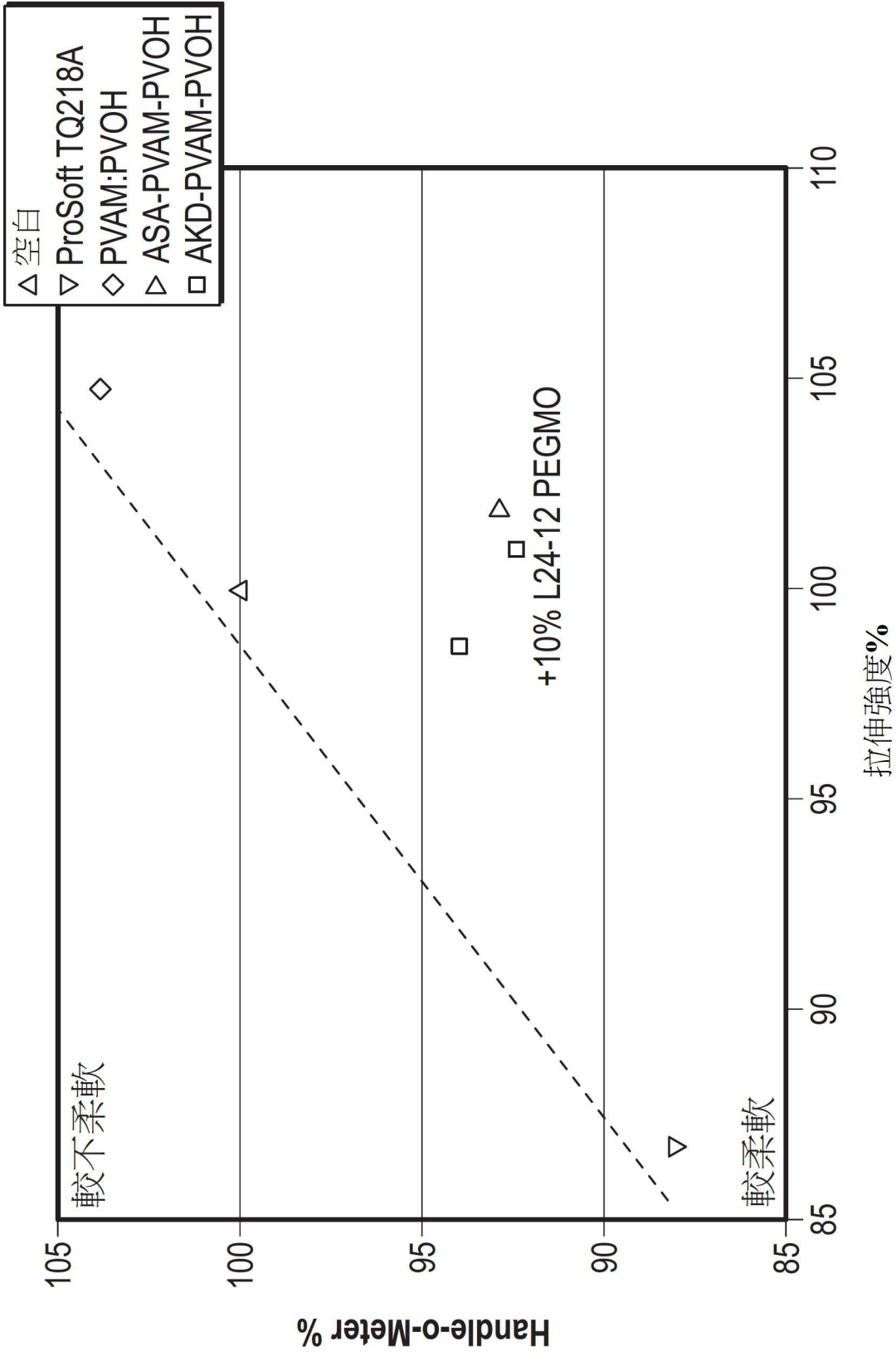
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】