

377358

87年6月16日 正 補充

申請日期	83.12.23
案 號	8311208
類 別	C08F 2/06, D21H13/24

A4
C4

377358

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	丙烯醯胺聚合物及其用途
	英 文	ACRYLAMIDE POLYMERS AND USE THEREOF
二、發明 人	姓 名	(1)土岐宏俊 (2)石垣一志 (3)大柳俊樹 (4)松原次男 (5)渡邊重雄
	國 籍	日本國
	住、居所	(1)日本國神奈川縣橫浜市榮區飯島町2882 (2)日本國神奈川縣橫浜市戶塚區平戸3-42-7 (3)日本國神奈川縣橫浜市榮區飯島町2882 (4)日本國神奈川縣橫浜市榮區中野町1071-2-102 (5)日本國千葉縣茂原市東郷2142
三、申請人	姓 名 (名稱)	三井化學股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞が關3-2-5
	代 表 人 姓 名	佐藤彰夫

裝

訂

線

377353

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

日本國(地區) 申請專利，申請日期：1993/12/24 案號：05-326553 ，☐有 ☐無主張優先權
1994/5/13 06-100038
1994/6/14 06-131664
1994/6/21 06-138733

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 (1)

本發明關於丙烯醯胺聚合物及其水溶液，彼等可用於造紙工業、廢液處理方面、土木工程及建築方面等。更明確地說，本發明關於具有經過控制之分枝及交聯結構的一些丙烯醯胺聚合物。本發明之丙烯醯胺聚合物特別適用於造紙工業領域，作為紙強度增進劑具有優越的紙補強效果。

當今，丙烯醯胺聚合物已被用於各種應用場合，具體地說，它可作為紙強度增進劑、排水劑 (drainage agent)、助留劑 (retention aid)、凝聚劑、二次油回收劑、及分散劑等。在這些應用領域，往往會視應用目的而選用重量平均分子量介於大約 100,000 至稍大於 20,000 之間的種種丙烯醯胺聚合物，且以往主要係使用具有線型分子結構者。

近年來，吾人不斷地試圖改進丙烯醯胺聚合物在造紙業的使用性能，例如作為紙強度增進劑，藉着使它具有部份交聯結構及部份分支結構，以增加其分子量而同時抑制其增加在溶液內之粘度。

例如，有一種方法，它係以在分子中帶有兩個或更多個雙鍵之乙烯基單體作為交聯劑。特別例舉之已知乙烯基單體包括：二乙烯基單體，如亞甲雙丙烯醯胺、亞甲雙甲基丙烯醯胺、乙二醇二丙烯酸酯、及乙二醇二甲基丙烯酸酯；以及三官能基單體，如 1,3,5-三丙烯醯六氫-S-三嗪及三烯丙基異氰脲酸酯。然而，單獨仰賴這些乙烯基單體使分子量提高的技術，對紙強度增進劑而言仍被視為不足，因其形成之支鏈及交聯結構相當欠缺一致性，再者，在

五、發明說明(2)

使用多官能性單體時，會發現凝膠效應增加等情形。

此外，吾人亦曾試圖利用特殊化合物與這些交聯劑的組合以製成具有支鏈及交聯結構之丙烯醯胺聚合物。已知的組合包括，例如：交聯劑與第一胺或含OH單體之組合，交聯劑與特殊疏水性單體之組合，以及交聯劑與衣康酸衍生物之組合。雖然據稱這些組合均能增加分子量而同時維持低粘度，但由形成之聚合物的結構觀之，彼等仍不足以作為紙強度增進劑，且其效果亦不足。

為製得具有支鏈及交聯結構之丙烯醯胺聚合物，早先亦曾試圖使用前述支鏈及交聯法以外的其他方式，它係以多官能性乙烯基單體產生共聚合。此一作法的一個實例，曾被提及之一種造紙添加劑，它係利用特殊的N-取代丙烯醯胺衍生物，如N,N-二甲基丙烯醯胺，與過硫酸鹽-或過氧化物-系觸媒之反應。此法據稱可增加分子量而維持低粘度，但由於會產生聚合物分解，所形成的聚合物就其結構而言仍嫌不足，且不被認為具有足夠的效果以作為紙強度增進劑。

由這些傳統方法製成之傳統的丙烯醯胺聚合物，通常係以水溶液型態用於上述應用場合，先前已提出一些方法，可用於製造分子量約為3,000,000且可形成15%水溶液之丙烯醯胺聚合物。然而，具有高濃度之丙烯醯胺聚合物溶液却完全尚未知曉。濃度為低至15%，最高可達21%，因線型丙烯醯胺聚合物若被調配成濃度較前述水準為高之水溶液，它並不具有如此所欲之高分子量，否則由此形成

五、發明說明(3)

之溶液會具有非常高的粘度。此外，任何試圖在丙烯醯胺聚合物中引入支鏈及交聯結構者，均會在局部進行支聯反應，因而，伴隨高濃度而來者，係會形成水不溶性凝膠，或者形成的混合物會完全膠凝，且形成之丙烯醯胺聚合物無法得到水溶液的型態。因此，丙烯醯胺聚合物無法作為紙強度增進劑。

在日本送審的一項專利，係揭示粘度為500-5,000厘泊且濃度為10-30%之聚丙烯醯胺聚合物水溶液所組成之表面強度增進劑。此專利申請即為日本專利申請(Laid-open)案第279491/1991號。雖然在其說明書中揭示之分子量範圍為100,000至3,000,000，但其揭示之方法並未特別指出可使分子量(絕對分子量)增加至500,000或更高，而仍使濃度維持在22%或更高之可能性。

除較高的聚合物濃度對減少運輸成本有利外，基於上述種種之原因，迄今仍完全未知有任何含有高分子量丙烯醯胺聚合物之水溶液而其濃度為22%或更高者。

本發明之目的在於提供丙烯醯胺聚合物之水溶液，其具有傳統不為所知之新穎的物理性質者，更明確地說，它提供一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，而該溶液在高濃度下縱然丙烯酸胺聚合物擁有高的分子量但仍具有較低的粘度者，而且，本發明亦提供用於製備水溶液之方法。

本發明之另一目的在於提供具有在上述傳統上不為所知之新穎結構的一種丙烯醯胺聚合物。

本發明之次一目的在於提供一種含有該丙烯醯胺聚合

五、發明說明()

物之紙強度增進劑。

基於前述情形，本案發明人已對丙烯醯胺聚合物之聚合完成一系列的研究。由此研究現已得到一種聚合物水溶液，儘管溶液及聚合物具有前所未有的高聚合物濃度及高分子量，但仍具有低的粘度。

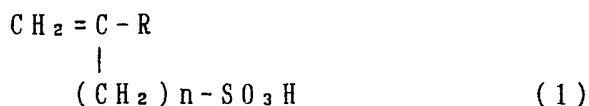
本發明在一方面提供一種丙烯醯胺聚合物，其中：(a) 重量平均分子量為 1,500,000 至 10,000,000 之間；以及 (b) 重量平均均方根分子半徑為 30-150nm 之間，而重量平均均方根分子半徑對重量平均分子量之 (b)/(a) 比值係為 0.00004 或更小者。

丙烯醯胺聚合物宜具有 (c) 數量平均分子量為 400,000 ~ 5,000,000，而重量平均分子量對數量平均分子量之 (a)/(c) 比例為 6 或更小者。

另一方面，本發明亦提供一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，其聚合物濃度為 22-60%，Brookfield 粘度 (25℃) 為 50,000 厘泊或更低，且重量平均分子量為 500,000 ~ 10,000,000 之間者。

再者，本發明亦提供一種紙強度增進劑之理想實體，它包含由下列成份聚合得到之水溶性聚合物：

- (a) 94 ~ 99.98 莫耳 % 之 (甲基) 丙烯醯胺；
- (b) 0.01 ~ 1 莫耳 % 之交聯單體，以及
- (c) 0.01 ~ 5 莫耳 % 之一種或更多種乙烯基化合物及 / 或其鹽類，該乙烯基化合物係如下式 (1) 所示者：



五、發明說明()

式中，R 代表氫原子或 C₁₋₃ 低級烷基，而 n 代表整數 1 至 4。

必要時，0.01-20 莫耳 % 之 (甲基) 丙烯醯胺 (a) 可被相同克分子量之能與交聯單體共聚合之一種或更多種乙烯基化合物及 / 或其鹽類予以取代。

在本說明書中，“丙烯醯胺聚合物”一詞係指由丙烯醯胺及 / 或甲基丙烯醯胺，或由在構成共聚物之所有單體中以丙烯醯胺及 / 或甲基丙烯醯胺為主成份之丙烯醯胺共聚物所形成的一種聚合物。然而，當作為紙強度增進劑時，丙烯醯胺聚合物中宜含有 50 莫耳 % 或更多、較理想的情形是含有 94-99.97 莫耳 %、特別是含有 94-99.98 莫耳 % 之丙烯醯胺及 / 或甲基丙烯醯胺。

在此，“重量平均分子量 (a)”一詞可由靜態光掃瞄法 (static light scattering method) 測定之。更具體地說，其值可由多角光掃瞄偵側器、再繪製 Zimm 圖等予以測得。或者，它亦可由根據 GPC-MALLS 法繪製 Debye 圖，而同時使用裝有多角雷射光掃瞄偵測器接連之凝膠滲透色層分析儀 (GC) 測定之。

再者，重量平均均方根分子半徑 (b) 係由上述之 GPC-MALLS 法測得。

通常，以下光掃瞄之基本公式，係用於依光掃瞄法測定分子量。

$$KC/R(\theta) = 1/MWP(\theta) + 2A_2c + \dots$$

式中

五、發明說明()

$R(\theta)$: 光在角度 (θ) 掃描之過量 Rayleigh 比 ;

C : 樣品濃度

M_w : 重量平均分子量 ;

A_2 : 第二維里係數 ;

K : 光學參數 ; 而

$P(\theta)$: 常態化強度分佈函數

在此, “重量平均分子量 (a) ” 一詞係指省略第二項及更高項所得之數值, 它代表第二維里係數, 如同 GPL-LALLS 法, 它係使用 GPC 及與其連接之低角雷射光掃描偵側器予以測得。

此外, “重量平均均方根分子半徑 (weight average root-mean-square molecular radius) (b) ” 一詞, 通常係以 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 表之。

為確定聚合物之平均交聯度, 重要的是找出其重量平均分子量與其分子大小 (即均方根分子半徑等) 之間的關係。一般習知的是, 若聚合物具有相同組成及相同分子量時, 分子量大小會隨着交聯度變大而變小。因此, 當重量平均均方根分子半徑 (b) 及重量平均分子量 (a) 確定時, 其比例 $(b)/(a)$ 可作為代表平均交聯度之指數。

本發明之丙烯醯胺聚合物的重量平均分子量 (a) 及重量平均均方根分子半徑 (b) , 分別為 1,500,000~10,000,000 及 30-150nm, 而 $(b)/(a)$ 比為 0.00004 或更低。為獲得均勻的支鏈及交聯結構, 理想的重量平均分子量 (a) 及重量平均均方根分子半徑 (b) , 可分別為 2,000,000 至 8,000,000 及 40-120nm, 且理想的 $(b)/(a)$ 比可為 0.000035 或更低

88-8-6

五、發明說明()

。更理想的(b)/(a)比為0.00003或更低。

本發明之丙烯醯胺聚合物，其理想的數量平均分子量(c)介於400,000~5,000,000之間，而其重量平均分子量(a)對(c)之理想比例，此即(a)/(c)比，可為6或更低。為獲得均勻的支鏈及交聯結構，更理想的數量平均分子量(c)可為500,000~3,000,000，且更理想的(a)/(c)比為4或更低。附帶地，前述之數量平均分子量(c)代表絕對數量平均分子量，它可由GPC-MALLS法測得。重量平均分子量(a)對數量平均分子量(c)之比例，此即(a)/(c)比，顯示聚合物之分子量分佈。

在本發明之丙烯醯胺聚合物中，分子量為1,000,000或更大的分子，宜佔有40重量%或更高。為獲得均勻的支鏈及交聯結構，這些分子更理想的情形是佔50重量%或更高，尤以比重量%或更高特別理想。在此，“分子量”一詞係指由GPC-MALLS法測得之絕對分子量，亦可由GPC-MALLS法之絕對分子量的分佈線予以測定。

聚合物由前述光掃瞄法測得之各數值，如其分子量及均方根分子半徑，可利用含有1/10N硝酸鈉之1/15N磷酸鹽緩衝液(pH7)作為溶劑(或洗提劑)予以測定之。

在本發明之丙烯醯胺聚合物中，依動態光掃瞄法測得之水化直徑(hydrated diameter)宜介於50-300nm之間，而以70-300nm更為理想。依動態光掃瞄法測得之水化直徑，代表根據Einstein-Stoke方程式計算之流體動力直徑，且為在0.1%濃度、掃瞄再度為90℃及20℃，同時利

五、發明說明(8)

含有 1/10N 硝酸鈉之 1/5N 磷酸鹽緩衝液 (pH7) 為溶劑 (或洗提劑)，對聚合物測得之數值。更具體地說，它可由例如 Coulter 公司製造之 "Submicron Particle Analyzer Model N4" 一類的儀器予以測定。在此儀器中，得到之數據係使用 "CONTIN" 程式依 SPP 分析進行數據分析。

本發明之丙烯醯胺聚合物，其水溶液具有之 Brookfield 粘度。在 10% 聚合物濃度時為 20-10,000 厘泊 / 25℃，或者在 15% 聚合物濃度時，Brookfield 粘度為 100-30,000 厘泊 / 25℃，而以 300-20,000 厘泊 / 25℃ 較為理想。

例舉之本發明之丙烯醯胺聚合物，包括由丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺與一種或更多種化合物或其鹽類進行共聚合所形成者，該化合物係如下式 (1) 所示：



式中，R 代表氫原子或低級烷基，而 n 代表整數 1 至 8。

在式 (1) 中，低級烷基宜為 C₁₋₃ 低級烷基，特別是甲基、乙基、正丙基、或異丙基。例舉之鹽類包括鈉及鉀等鹼金屬之鹽類，以及銨鹽。特別例舉之式 (1) 所示之磺酸化合物包括烯丙基磺酸、烯丙基磺酸鈉、甲代烯丙基磺酸、甲代烯丙基磺酸鈉、以及甲代烯丙基磺酸銨。

磺酸或其鹽類之用量，在構成丙烯醯胺聚合物之所有單體中，可佔 0.005-30 莫耳 %。然而，為獲得均勻的支鏈及交聯結構，其用量宜介於 0.01-20 莫耳 % 之間，而以 0.05-10 莫耳 % 之間更為理想。在作為內部紙強度增進劑

五、發明說明(9)

時，磷酸或鹽類之用量直達到0.01-5 莫耳%，而以0.05-5 莫耳%最為理想。這些化合物可單獨使用，亦可混合使用。

附帶地，就甲代烯丙基磷酸及其鹽類而言，其在丙烯醯胺聚合時作為分子量改良劑的效應，係如美國專利第4,451,628 號所述。然而，此專利所揭示之方法僅指出得到低分子量丙烯醯胺聚合物之可能性，而由此製成之聚合物係與本發明提供之聚合物完全不同，且具有經過控制的支鏈及交聯結構。

再者，除使用式(1)所示之化合物外，再使用可交聯單體，則可能會更容易地得到本發明之丙烯醯胺聚合物。

特別附舉之這些可交聯單體包括：二官能性可交聯單體，如亞甲雙丙烯醯胺、亞甲雙甲基丙烯醯胺、乙烯雙丙烯醯胺、乙烯雙甲基丙烯醯胺、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙烯基苯、及二烯丙基丙烯醯胺；以及多官能性可交聯單體，如1,3,5-三丙烯醯六氫-S-三嗪、三烯丙基異氰尿酸酯、三丙烯酸異戊四醇、三羥甲基丙烯丙烯酸酯、及三丙烯醯基甲縮醯(triacrylformal)、二丙烯醯亞胺(diacryloylimide)。這些可交聯單體的用量，在構成丙烯醯胺聚合物之所有單體總用量中，宜佔0.005~5 莫耳%。為獲得均勻支鏈及交聯結構，以0.01-2 莫耳%更為理想，而最理想的情形則是介於0.01-1 莫耳%之間。這

五、發明說明(10)

些化合物可單獨或混合使用。

本發明之丙烯醯胺聚合物亦可由丙烯醯胺及/或甲基丙烯醯胺以外之一種或更多種各類乙烯基單體經過共聚合而製成。例舉之這些乙烯基聚合物包括離子性單體、親水性單體、及疏水性單體。

在離子性單體中，例舉之陰離子性單體包括：不飽和羧酸，如丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、馬來酸、及富馬酸，及其鹽類；以及乙烯基磺酸，苯乙烯磺酸，及丙烯醯胺基甲基丙磺酸，及其鹽類。

例舉之陽離子性單體包括胺類如N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、N,N-二乙胺基乙基甲基丙烯酸酯、N,N-二甲胺基乙基丙烯酸酯、N,N-二甲胺基丙基甲基丙烯醯胺、及N,N-二甲胺基丙基丙烯醯胺；及其鹽類(包括季鹽)。

例舉之親水性單體包括丙酮丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺、N-乙基甲基丙烯醯胺、N-乙基丙烯醯胺、N,N-二乙基丙烯醯胺、N-丙基丙烯醯胺、N-丙烯醯吡咯烷、N-丙烯醯哌啶、N-丙烯醯嗎啉、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥丙酯、丙烯酸羥丙酯、各種甲氧基聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯、及N-乙烯基-2-吡咯烷酮。

例舉之疏水性單體包括：N-烷基(甲基)丙烯醯胺衍生物，如N,N-二正丙基丙烯醯胺、N-正丁基丙烯醯胺、N-正己基丙烯醯胺、N-正己基甲基丙烯醯胺、N-正辛基丙烯醯胺、N-正辛基甲基丙烯醯胺、N-第三辛基丙烯醯胺、N-十

五、發明說明 (11)

二烷基丙烯醯胺、及 N-正十二烷基甲基丙烯醯胺； N-(W-縮水甘油烷基)(甲基)丙烯醯胺衍生物，如 N,N-二縮水甘油基丙烯醯胺、N,N-二縮水甘油基甲基丙烯醯胺、N-(4-縮水甘油丁基)丙烯醯胺、N-(4-縮水甘油丁基)甲基丙烯醯胺、N-(5-縮水甘油戊基)丙烯醯胺、及 N-(6-縮水甘油己基)丙烯醯胺；(甲基)丙烯酸酯衍生物，如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸異辛酯、及(甲基)丙烯酸縮水甘油酯；烯烴類，如丙烯腈、甲基丙烯腈、醯酸乙烯、氯乙烯、氯亞乙烯、乙烯、丙烯、及丁烯；苯乙烯； α -甲基苯乙烯；丁二烯；及異戊二烯。

這些待共聚合之乙烯基單體，通常用量介於 0-50 莫耳 % 之間，但此一用量係視單體種類及組合情況而定，無法以整批方式界定之。當丙烯醯胺聚合物作為紙強度增進劑時，最適合情形係使用 0-20 莫耳 %，更理想者則使用 0.5-10 莫耳 % 之陰離子性單體，且亦使用 0-20 莫耳 %、更理想者則使用 5-10 莫耳 % 之陽離子性單體。

至於本發明之丙烯醯胺聚合物的聚合方法，以游離基聚合較為理想。而聚合溶劑則宜使用極性溶劑，如水、酒精、或二甲基甲醯胺。然而，若丙烯醯胺聚合物作為紙強度增進劑，當以水溶液聚合為宜。在水溶液聚合的情形下，酒精一類的有機溶劑亦可混合使用，其用量係使分散性不致因聚合物之沉積或沉澱而受到影響的程度。

在本發明中，丙烯醯胺聚合物之聚合可依批式法進行

五、發明說明 (12)

，即將所有的單體一次加入反應槽內，然後予以聚合。為得到濃度高達22%或更高之水溶液，往往以半批式法進行聚合較為理想，即在滴加一部份或全部單體之際，進行聚合反應。此半批式聚合法不僅有助於自含有高濃度單體之溶液中去除聚合熱，且亦能控制分子結構，例如，有助於使形成之聚合物具有均勻的支鏈及交聯結構。

聚合濃度並無特殊限制，它係由單體及聚合物在聚合時之濃度予以決定之。聚合濃度一般為2-40重量%，而以5-40重量%為宜。然而，為形成濃度高達22%或更高之水溶液，聚合濃度宜作下述方式予以設定。

在批式聚合中，聚合濃度一般為22-40重量%，雖然可在低於22重量%的濃度下進行聚合，並將形成之聚合反應混合物轉變為濃度為22%或更高之水性聚合物溶液，但在經濟觀點並不有利，在半批式法中，滴入反應物之反應槽，其中之聚合濃度可藉着調整反應槽內之起始單體濃度以及單體之滴加速率予以設定於所欲水準。然而，滴加完成時之聚合濃度約為20-60重量%，在此情形下，亦可如同批式聚合，使聚合在低於22重量%的濃度下進行，然後，將形成之聚合反應混合物轉變為濃度為22%或更高之水性聚合物溶液。但此亦涉及前述之缺點。

聚合啓發劑並無特殊限制。通常以水溶性聚合啓發劑較為理想。聚合啓發劑可一次加入或滴入單體之水溶液內。特別例舉之聚合啓發劑包括呈過硫酸鹽及過氧化物型態之過硫酸銨、過硫酸鉀、過硫酸鈉、過氧化氫、苯醌化過

五、發明說明 (13)

氧、及第三丁基化過氧。這些聚合啓發劑直單獨使用，但亦能與還原劑一齊使用以作為氧化還原聚合觸媒。例舉之還原劑包括：亞硫酸鹽；亞硫酸氫鹽；低度離子化鹽，如鐵、銅、及鈷鹽；有機胺，如N,N,N',N'-四甲基乙二胺；以及還原糖如醛糖及酮糖。

偶氮化合物亦為在本發明中最理想的啓發劑之一。例舉之適用的偶氮化合物包括2,2'-偶氮雙-2-甲基丙脒鹽酸化物(2,2'-azobis-2-methylpropionamidine hydrochloride)、2,2'-偶氮雙-2,4-二甲基戊腈、2,2'-偶氮雙-2-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯胺、2,2'-偶氮雙-2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷，及其鹽類；以及4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸、及其鹽類。上述三種或更多種聚合啓發劑可混合使用。聚合啓發劑之用量，一般係佔單體之0.001-5重量%之間。

在使用單一聚合啓發劑時，聚合溫度通常為30-90℃。使用氧化還原聚合啓發劑時，起始溫度可稍低，通常為5-50℃。聚合期間則無需將溫度維持於相同水準。聚合進行時，若有必要，可改變聚合溫度。在聚合進行時由於產生聚合熱，通常會使溫度升高，必要時須將聚合糖予以冷卻。在此情形下，聚合糖之內部大氣雖無特殊限制，但若欲使聚合更快速進行，需要以惰性氣體如氮氣沖吹內部的大氣。聚合持間亦無特殊限制，但包括在半批式聚合之滴加時間在內，聚合時間通常為1-20小時。雖然，聚合pH值並無特殊限制，必要時可藉着調整pH以進行聚合。例舉之pH調節劑包括：鹼化劑，如氫氧化鈉、氫氧化鉀、

五、發明說明 (14)

及氨；無機酸，如磷酸、硫酸、及鹽酸；以及有機酸，如甲酸及醋酸。

本發明可提供 Brookfield 粘度 (25℃) 為 50,000 厘泊或更低且重量平均分子量為 500,000-10,000,000 之丙烯醯胺聚合物的水溶液，而其濃度仍維持在高達 22-60%，較理想的情形為 30-60% 之間者。由支鏈及交聯結構之均勻性的觀點，理想的濃度及分子量係為，例如，在其個別範圍不便於以水溶液作為紙強度增進劑時，通常於 25% 濃度下為 500,000-8,000,000，於 30% 濃度下為 500,000-6,000,000，於 40% 濃度下為 500,000-4,000,000，而於 50% 濃度下為 500,000-3,000,000。

通常，聚合物水溶液之聚合物濃度，可由測其烘箱乾燥聚合物濃度予以決定之。例舉之測定方法包括熱空氣乾燥法及 Ket 法。

由此得到，聚合物及水溶液，可具有種種優越的性質以作為紙強度增進劑，本發明之丙烯醯胺聚合物，其作為紙強度增進劑之用途，以下將予詳細說明。

紙強度增進劑可分為兩類，其一在使用時係將它加入紙漿內，另一者則藉塗覆 (coating) 或含浸 (impregnating) 在紙板上，然後利用鐵絲自紙板上去除水份。本發明之丙烯醯胺聚合物可依任一方式使用之。

本發明提供之每一種紙強度增進劑，通常可依下述方式使用之。在加入紙漿時，可選擇將它連硫酸鋁一類的固着劑 (fixing agent) 予以加入。在此情形下，紙強度增進

五、發明說明 (15)

劑的使用量，約佔紙漿固體成份之0.05-3%。當它以外加型態使用時，它係依類似用量以壓漿塗覆(sizepress coating)或壓光塗覆(calender coating)使用之。

當以濃度為22%或更高之丙烯醯胺聚合物水溶液作為紙強度增進劑時，丙烯醯胺聚合物之重量平均分子量直介於500,000-10,000,000之間，由經濟觀點而言，較高的聚合物濃度顯然亦較為理想，但由裝運或使用期間之處理或可加工性觀點而言，其粘度則宜為50,000厘泊或更低，理想的粘度為30,000厘泊或更低，最理想的情形則是不超過20,000。

附帶地，聚合物水溶液若有必要，亦可稀釋使用之。

在此，尚無法確定何以利用本發明方法可得到具有如此新穎結構及物理性質之丙烯醯胺聚合物及其水溶液。由式(1)或(2)所示之化合物經過聚合，所得到之聚合物會與另一聚合物之游離基或與由可交聯單體衍生之兩側雙鍵進行特殊反應，而有效地成支鏈及交聯，因而，可得到較迄今已知之丙烯醯胺聚合物具有更均勻的支鏈及交聯結構之一種丙烯醯胺聚合物。此外，亦可預估的是，由於聚合物具有均勻的支鏈及交聯結構，在紙漿纖維之間的結合點數會間接地受到增加，而聚合物亦因此具有優越的紙強度增進劑所顯示之各種性能。

以下茲參照實施例對本發明作進一步說明。然而，必須切記的是本發明的範圍並不侷限於這些實施例。附帶地，除非另有註明，否則所有的代號“%”均指重量%。

五、發明說明(16)

在實施例中，利用 GPC-MALLS 之測定係於下述條件下進行之：

GPC 裝置：“SYSTEM 11”（商品名稱），昭和電工公司製造

柱：“SHODEX SB 80M”（商品名稱）

洗提劑：1/15N 磷酸鹽緩衝液（pH7），含 1/10N 磷酸鈉

流率：1.0 毫升/分鐘

偵測器：“DANN”（商品名稱），一種多再度雷射光掃瞄偵測器，Wyatt Technology 公司製造

實施例 1

在裝有攪拌器、迴流冷凝器、溫度計、氮氣進入管、及滴加漏斗之五頸燒瓶（以下稱為“反應槽”）內，加入 500 克純水。在以氮氣吹入燒瓶之際，將內部溫度調節至 80℃。

另一方面，分別配製一含有 0.308 克亞甲雙丙烯醯胺（methyllone bisacrylamide）、0.632 克甲代烯丙基磺酸鈉（sodium methallyl sulfonate）、及 354.3 克之 40% 丙烯醯胺水溶液的混合溶液，以及以 0.18 克 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸（純度 84%）溶解而成之 60 克水溶液。兩者分別以固定速率，在 130 分鐘內予以滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽內部溫度維持於 80℃。滴加完畢後，令聚合反應在 80℃ 持續進行 3 小時。然後，以水加入反應槽，再

88.86

五、發明說明()

將反應槽冷卻使反應終止，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，當溶液之非揮發物含量為15%時，其Brookfield粘度(在25℃)為18,000厘泊，而當溶液之非揮發物含量為10%時，其Brookfield粘度(在25℃)為1780厘泊。由此得到之聚合物，以代號“A-1”表之。A-1依GPC-MALLS法測得之重量平均分子量(a)及重量平均均方根分子半徑(b)，分別為3,050,000及73.8nm。(b)對(a)之比為0.0000242。此外，由前述方法發現其絕對數量平均分子量(c)為1,250,000，因此得到之(a)/(c)比為2.44。再者，由分子量分佈曲線測定分子量為1,000,000及更高的重量百分比(d)時，發現它佔73.5%。水化半徑(e)亦以Coulter公司製造之N-4型次微米粒徑分析儀予以測定。結果發現為120nm。

實施例2

在反應槽內加入560克純水。在以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至80℃。

在354.1克之40%丙烯醯胺水溶液內，將1.23克之亞甲雙丙烯醯胺、0.79克之甲代烯丙基磺酸鈉、及0.9克之4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸(純度84%)混合加入且予溶解，以配製混合的單體-啟發劑溶液。

由此得到之混合的單體-啟發劑溶液，以固定速率於150分鐘內，將它滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽內部溫度維持於80℃。另一方面，混合的單體-啟發劑溶液其溫度則予維持在20℃或更低，使聚合反應不致在滴加之

五、發明說明(18)

前進行。

在滴加完畢後，令聚合反應在80℃持續進行3小時。然後將水加入反應槽，且將反應槽冷卻使反應終止，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，當溶液之非揮發物含量為15%時，其Brookfield粘度(在25℃)為2,170厘泊，而當溶液之非揮發物含量為10%時，其Brookfield粘度(在25℃)為330厘泊。由此得到之聚合物，以代號“A-2”表之。A-2之各種物理性質依實施例1之方式予以測定之。

實施例3

在反應槽內加入257.5克純水。在氮氣吹入反應槽之深，將內部溫度調節至80℃。

分別配製含有0.585克亞甲雙丙烯醯胺、7.805克甲代烯丙基磺酸鈉、及532.6克之50%丙烯醯胺水溶液的一種混合溶液，以及另一60克的水溶液，其中含有0.38克之4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸(純度84%)及NaOH，而NaOH之克分子量係為所溶解之4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸之克分子量的兩倍者。將兩者溶液依固定速率，於150分鐘內滴入反應槽。在滴加期間，將內部溫度維持於80℃。

滴加完畢後，令聚合反應在80℃持續進行3小時。然後將水加入反應槽，且將反應槽冷卻以終止反應，於是可得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，當溶液之非揮發物含量為15%時，其Brookfield粘度(在25℃)為630厘泊，而當溶液非揮發物含量為10%時，其Brookfield粘度(在

五、發明說明(19)

25℃)為170厘泊。由此得到之聚合物，以代號“A-3”表之。“A-3”各種物理性質依實施例1之方式予以測定。

實施例4

在反應槽內加入177.0克之純水。在氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至80℃。

在750.7克之50%丙烯醯胺水溶液內，混合加入0.837克之亞甲雙丙烯醯胺、23.8克之甲代烯丙基磷酸鈉、及0.544克之4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸(純度84%)，且予溶解以配成混合的單體-啓發劑溶液。

由此得到之混合的單體-啓發劑溶液，依固定速率於150分鐘內，將它滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於80℃。另一方面，混合的單體-啓發劑溶液其溫度則予維持在20℃或更低，使聚合不致於在滴加前進行。

在滴加完畢後，令聚合反應在80℃持續進行3小時。然後，將水加入反應槽且將反應槽冷却以終止反應，於是得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，當溶液之非揮發物含量為15%時，其Brookfield粘度(在25℃)為550厘泊，而當溶液之非揮發物含量為10%時，其Brookfield粘度(在25℃)為150厘泊。由此得到之聚合物，以代號“A-4”表之。“A-4”之各種物理性質依實施例1之方式予以測定。

實施例5

在反應槽內加入395.8克純水。以氮氣吹入反應槽之

五、發明說明 (20)

際，將內部溫度調節至 80℃。

在 339.4 克之 40% 丙烯醯胺水溶液內，混合加入 4.62 克之亞甲雙丙烯醯胺、9.84 克之甲代烯丙基磺酸鈉、及 0.9 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸(純度 84%)，並予溶解以配成混合的單體-啓發劑溶液。

由此得到之混合的單體-啓發劑溶液，依固定速率於 150 分鐘內，將它滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃。另一方面，混合的單體-啓發劑溶液，其溫度則予維持在 20℃ 或更低，使聚合不致於在滴加前進行。

在滴加完畢後，令聚合反應在 80℃ 持續進行 3 小時。然後將水加入反應槽，且將反應槽冷卻以終止反應，於是得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，當溶液之非揮發物含量為 15% 時，其 Brookfield 粘度(在 25℃)為 106 厘泊，而當溶液之非揮發物含量為 10% 時，其 Brookfield 粘度(在 25℃)為 38 厘泊。由此得到之聚合物，以代號“A-5”表之。“A-5”之各種物理性質依實施例 1 之方式予以測定。

比較實施例 1

在反應槽內加入 500 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 355.4 克之 40% 丙烯醯胺水溶液內，溶入 0.9 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸(純度 84%)。在形成之溶液內，加入 60 克的水，而配成混合的單體-啓發劑溶液。

五、發明說明 (21)

由此得到之混合的單體-啓發劑溶液，依固定速率於 150 分鐘內，將它滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽內部溫度維持於 80℃。另一方面，混合的單體-啓發劑溶液，其溫度則予維持在 20℃ 或更低，使聚合不致於在滴加前進行。

在滴加完畢後，令聚合反應在 80℃ 持續進行 3 小時，然後將水加入反應槽，且將反應槽冷卻以終止反應，於是得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，當溶液之非揮發物含量為 15% 時，其 Brookfield 粘度(在 25℃)時為 30,000 厘泊，而當溶液之非揮發物含量為 10% 時，其 Brookfield 粘度(在 25℃)為 2,820 厘泊，由此得到之聚合物，以代號“C-1”表之。“C-1”之各種物理性質依實施例 1 之方式予以測定。

比較實施例 2

在反應槽內加入 500 克純水，以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 355.0 克之 40% 丙烯醯胺水溶液內，加入 0.308 克之亞甲雙丙烯醯胺，令其混合且予溶解，並另配製 60 克水溶液，其中含有 0.18 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊醇(純度 84%)者。將兩者溶液依實施例 1 之方式，以固定速率滴入反應槽內，但反應混合物在滴加期間會喪失其流動性，且在最後會形成膠凝。此膠凝聚合物以代號“C-2”表之。由於“C-2”在進一步稀釋時既不會分散亦不溶解，故無測定“C-2”之各種性質。

五、發明說明 (22)

比較實施例 3

在反應槽內加入 500 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 355.0 克之 40% 丙烯醯胺水溶液內，溶入 0.308 克之亞甲雙丙烯醯胺及 0.9 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸（純度 84%）。在形成之溶液內，加入 60 克的水，而配成混合的單體-啓發劑溶液。

由此配成之混合的單體-啓發劑溶液，以固定速率於 150 分鐘內，將它滴入反應槽，在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃。另一方面，混合的單體-啓發劑溶液其溫度則予維持在 20℃ 或更低，但聚合不致於在滴加前進行。

滴加完畢後，令聚合反應在 80℃ 持續進行 3 小時。然後，將水加入反應槽，且將反應槽冷卻以終止反應，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，當溶液之非揮發物含量為 15% 時，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 15,000 厘泊，而當溶液之非揮發物含量為 10% 時，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 1,400 厘泊。由此得到之聚合物以代號“C-3”表之。“C-3”之各種物理性質依實施例 1 之方式予以測定。

比較實施例 4

在反應槽內加入 395.8 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 348.3 克之 40% 丙烯醯胺水溶液內，溶入 4.62 克

五、發明說明 (23)

之亞甲雙丙烯鹽胺及 0.9 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸 (純度 84%)。形成的溶液依實施例 4 之方式，以固定速率滴入反應槽，但反應混合物在滴加期間會喪失其流動性，且在最後會形成膠凝。此膠凝聚合物以代號“C-4”表之。由於“C-4”在進一步稀釋時既不會分散亦不溶解，故無法測定“C-4”之各種性質。

各別於實施例 1-5 以及比較實施例 1-4 中所得之聚合物“A-1”至“A-5”以及“C-1”至“C-4”，其組成及各種性質示於表 1 及表 2。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (24)

表 1

	組成 (莫耳) %			聚合 啓發劑 1) (克 / 莫耳)	聚 合 物 編 號
	AM	SMS	MBA		
實 施 例 1	99.7	0.2	0.1	0.09	A-1
2	99.35	0.25	0.4	0.45	A-2
3	98.6	1.3	0.1	0.10	A-3
4	97.13	2.77	0.1	0.10	A-4
5	95.5	3.0	1.5	0.45	A-5
比 較 實 施 例 1	100			0.45	C-1
2	99.9		0.1	0.09	C-2
3	99.9		0.1	0.45	C-3
4	98.5		0.5	0.45	C-4

AM: 丙 烯 醯 胺

SMS: 甲 代 烯 丙 基 磺 酸 鈉

MBA: 亞 甲 雙 丙 烯 醯 胺

1) : 4,4'-偶 氮 雙 -4-氰 基 戊 酸

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

88年8月6日 修正
補充

表 2

聚 合 物	粘 度 15%產品 (厘泊/25℃)	粘 度 10%產品 (厘泊/25℃)	重量平均 分子量(a) (x10,000)	重量平均均方根 分子半徑(b) (nm)	(b) ----- (a)	數量平均分 子量(c) (x10,000)	(a) ----- (b)	分子量為1,000,000 及更高之百分比 (%)	水化 直徑 (nm)
A-1	18000	1780	305	73.8	0.0000242	125	2.44	73.5	120
A-2	2170	330	339	80.2	0.0000237	88.0	3.85	74.0	170
A-3	630	170	312	72.2	0.0000231	113	2.76	71.8	240
A-4	550	150	315	77.0	0.0000244	105	3.00	66.7	170
A-5	106	38	206	61.5	0.0000299	51.3	4.02	41.4	93
C-1	30000	2820	69.4	35.2	0.0000507	32.2	2.16	18.9	37
C-2	膠凝								
C-3	15000	1400	64.9	30.1	0.0000464	27.8	2.33	18.4	28
C-4	膠凝								

“C-1”及“C-3”之水化直徑實際上無法測得，因這些聚合物以Coulter公司N-4型分析儀測定時，其掃描強度(計數)為50,000或更小。在上表中，掃描強度為50,000或更小者雖供參考，但並不可測得。

五、發明說明 (26)

實施例 6

在反應槽內加入 600 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 332.8 克之 40% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 0.308 克之亞甲雙丙烯醯胺、0.79 克之甲代烯丙基磷酸鈉、12.6 克之 N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、及 5.2 克之衣康酸。形成之溶液以 35% HCl 予以調節至 pH4.2。

另配製 60 克之水溶液，而在其中溶入 0.16 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸（純度 84%）。

分別將兩種溶液以固定速率於 150 分鐘內滴入反應槽內。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃。滴加完畢後，令聚合反應於 80℃ 持續進行 3 小時，然後，將反應槽冷卻以終止反應。以水加入形成之聚合物內以調節非揮發物含量，因而得到一種丙烯醯胺之水溶液，當溶液之非揮發物含量為 15% 時，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 5,000 厘泊，而當溶液之非揮發物含量為 10% 時，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 960 厘泊。由此得到之聚合物以代號“A-6”表之。“A-6”之各種物理性質依實施例 1 之方式予以測定。

實施例 7

在反應槽內加入 660 克純水，以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 331.8 克之 40% 丙烯醯胺水溶液內，加入 1.23 克之亞甲雙丙烯醯胺、0.79 克之甲代烯丙基磷酸鈉、12.6

五、發明說明 (27)

克之 N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、5.2 克之衣康酸、及 0.9 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸(純度 84%), 將其混合且予溶解。形成的溶液以 35% Hcl 予以調節 pH, 因而得到 pH4.2 之混合的單體-啓發劑溶液。

由此得到之混合的單體-啓發劑溶液, 以固定速率於 150 分鐘內, 將它滴入反應槽。在滴加期間, 將反應槽之內部溫度維持在 80℃。而將混合的單體-啓發劑溶液維持於 20℃ 或更低的溫度, 使聚合不致於在滴加前進行。

滴加完畢後, 令聚合反應在 80℃ 持續進行 3 小時。然後, 將反應槽冷卻使反應終止。將水加入形成之聚合物內以調節非揮發物含量, 因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液, 當溶液之非揮發物含量為 15% 時, 其 Brookfield 粘度(在 25℃)為 3,000 厘泊, 而當溶液之非揮發物含量為 10% 時, 其 Brookfield 粘度(在 25℃)為 620 厘泊。由此得到之聚合物以代號“A-7”表之。“A-7”之各種性質依實施例 1 之方式予以測定。

實施例 8

在反應槽內加入 580 克純水。以氮氣吹入反應槽之際, 將內部溫度調節至 80℃。

在 325.7 克之 40% 丙烯醯胺水溶液內, 混合且溶入 0.308 克之亞甲雙丙烯醯胺、0.79 克之甲代烯丙基磷酸鈉、12.5 克之 N,N-二甲胺基丙基丙烯醯胺、及 7.2 克之 80% 丙烯酸。形成之溶液以 35% Hcl 調節至 pH4.2。

另配製 60 克之水溶液, 而在其中溶入 0.16 克之 4,4'-

五、發明說明 (28)

偶氮雙-4-氰基戊酸(純度84%)。

分別將兩種溶液以固定速率，於150分鐘內滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於80℃。滴加完畢後，令聚合反應於80℃持續進行3小時。然後，將反應槽冷卻以終止反應。將水加入形成的聚合物內以調節非揮發物含量，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，當溶液之非揮發物含量為15%時，其Brookfield粘度(在25℃)為11,000厘泊，而當溶液之非揮發物含量為10%時，其Brookfield粘度(在25℃)為1980厘泊。由此得到之聚合物以代號“A-8”表之。“A-8”之各種物理性質依實施例1之方式予以測定。

實施例 9

在反應槽內加入387克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至80℃。

在414.6克之40%丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入0.385克之亞甲雙丙烯醯胺、2.25克之甲代烯丙基磷酸鈉、15.7克之N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、及6.5克之衣康酸。形成之溶液以35% HCl 調節至pH4.2。

另配製60克之水溶液，其中溶入0.25克之4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸(純度84%)以及莫耳量為4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸莫耳數二倍之NaOH。

分別將兩種溶液以固定速率於150分鐘內滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於80℃。滴加完畢後，令聚合反應在80℃持續進行3小時。然後，將反應

五、發明說明 (29)

槽冷却以終止反應。將水加入形成的溶液內以調節非揮發物含量，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，當溶液之非揮發物含量為15%時，其 Brookfield 粘度(在 25℃) 為 1500 厘泊，而當溶液之非揮發物含量為10%時，其 Brookfield 粘度(在 25℃)為 340 厘泊。由此製得之聚合物以“A-9”表之。“A-9”之各種物理性質依實施例1之方式予以測定。

比較實施例 5

在反應槽內加入 660 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 333.7 克之 40% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 0.308 克之亞甲雙丙烯醯胺、12.6 克之 N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、5.2 克之衣康酸、及 0.9 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸(純度 84%)。形成的溶液以 35% Hcl 調節至 pH4.2。

經此調節之溶液，以固定速率於 150 分鐘內，將它滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度調節於 80℃。

滴加完畢後，令聚合反應在 80℃ 持續進行 3 小時。然後，將反應槽冷却以終止反應。將水加入形成之聚合物，以調節非揮發物含量，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，當溶液之非揮發物含量為 15% 時，其 Brookfield 粘度(在 25℃) 為 9200 厘泊，而當溶液之非揮發物含量為 10% 時，其 Brookfield 粘度(在 25℃)為 630 厘泊。由此得到之聚合物以代號“C-5”表之。“C-5”之各種物理性質

五、發明說明 (30)

以實施例 1 之方式予以測定。

比較實施例 6

在反應槽內加入 600 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 333.7 克之 40% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 0.308 克之亞甲雙丙烯醯胺、12.6 克之 N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、及 5.2 克之衣康酸。形成之溶液以 35% Hcl 調節至 pH4.2。

另配製 60 克之水溶液，其中溶入 0.16 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸（純度 84%）。

將兩種溶液依實施例 6 之方式，以固定速率滴入反應槽，但反應混合物在滴加期間會喪失其流動性，而最後形成膠凝。膠凝聚合物以代號“C-6”表之。由於“C-6”在進一步稀釋時既不致分散亦不溶解，故無法測定“C-6”之各種性質。

比較實施例 7

在反應槽內加入 333.7 克之 40% 丙烯醯胺水溶液、0.308 克之亞甲雙丙烯醯胺、12.6 克之 N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、5.2 克之衣康酸、及 660 克之水。在其攪拌形成溶液後，溶液以 35% Hcl 調節至 pH4.2。

在反應槽內經過調節之溶液，利用 N₂ 氣予以脫氧，在形成的溶液被加熱至 45℃ 後，將反應槽予以保溫。

於攪拌下，將 1.32 克之過硫酸銨及 0.6 克之亞硫酸氫鈉加入形成的溶液內，以啓發聚合反應。60 分鐘後，

五、發明說明 (31)

使溶液溫度達到 80℃。然後，將溶液在 80℃ 放置 1 小時，隨之予以冷卻使反應終止。再將水加入形成的聚合物內，以調節非揮發物含量，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，當溶液之非揮發物含量為 15% 時，其 Brookfield 粘度 (在 25℃) 為 8700 厘泊，而當溶液之非揮發物含量為 10% 時，其 Brookfield 粘度 (在 25℃) 為 1700 厘泊。由此得到之聚合物以代號 “C-7” 表之。“C-7” 之各種物理性質依實施例 1 之方式予以測定。

比較實施例 8

在反應槽內加入 660 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 332.7 克之 40% 丙烯酸胺水溶液內，混合且溶入 1.23 克之亞甲雙丙烯醯胺、12.6 克之 N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、5.2 克之衣康酸、及 0.9 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸 (純度 84%)。形成之溶液以 35% HCl 調節至 pH4.2。

將溶液依實施例 7 之方式，以固定速率滴入反應槽內，但反應混合物在滴加期間會喪失其流動性，而最後形成膠凝。此膠凝聚合物以代號 “C-8” 表之。由於 “C-8” 在進一步稀釋時既不致分散亦不溶解，故無法測定 “C-8” 之各種性質。

比較實施例 9

在反應槽內加入 660 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

五、發明說明（32）

在 332.7 克之 40% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 1.23 克之亞甲雙丙烯醯胺、12.6 克之 N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、5.2 克之衣康酸、9.85 克之作為分子量改良劑之烯丙醇、及 0.9 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸（純度 84%）。形成之溶液以 35% HCl 調節至 pH4.2。

經此調節之溶液，以固定速率於 150 分鐘內，將它滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃。

滴加完畢後，令聚合反應在 80℃ 持續進行 3 小時。然後，將反應槽冷卻以終止反應。將水加入形成之聚合物內，以調節非揮發物含量，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，當溶液之非揮發物含量為 15% 時，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 10,000 厘泊，而當溶液之非揮發物含量為 10% 時，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 1860 厘泊。由此得到之聚合物以代號“C-9”表之。“C-9”之各種物理性質依實施例 1 之方式予以測定。

比較實施例 10

在反應槽內加入 560 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

另一方面，將 325.7 克之 40% 丙烯醯胺水溶液、0.308 克之亞甲雙丙烯醯胺、2.6 克之 25% 乙烯基磺酸鈉水溶液、12.5 克之 N,N-二甲胺基丙基丙烯醯胺、7.2 克之 80% 丙烯酸、及 23 克之異丙醇攪拌成溶液。形成的溶液以 35% HCl 調節至 pH4.2。

另配製 60 克之水溶液，其中溶入 0.16 克之 4,4'-偶

五、發明說明 (33)

氣雙-4-氰基戊酸(純度84%)。

將兩種溶液以固定速率於150分鐘內滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於80℃。滴加完畢後，令聚合反應在80℃持續進行3小時。然後，將反應槽冷卻以終止反應。將水加入形成之聚合物內以調節非揮發物含量，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，當溶液之非揮發物含量為15%時，其Brookfield粘度(在25℃)為6800厘泊，而當溶液之非揮發物含量為10%時，其Brookfield粘度(在25℃)則為1170厘泊。由此得到之聚合物以代號“C-10”表之。“C-10”之各種物理性質依實施例1之方式予以測定。

由實施例6-9及比較實施例5-10分別得到之聚合物“A-6”至“A-9”以及“C-5”至“C-10”，其組成及各種性質示於表3及表4。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

代

訂

五、發明說明 (34)

表 3

	組 成 (莫耳%)						聚合發劑 ¹⁾ (克/莫耳)	聚合物 編 號
實 施 例 6	AM 93.7	DM 4	IA 2	SMS 0.25	MBA 0.1		0.08	A-6
7	AM 93.35	DM 4	IA 2	SMS 0.25	MBA 0.4		0.45	A-7
8	AM 91.65	DMAP A4	AA 4	SMS 0.25	MBA 0.1		0.08	A-8
9	AM 93.33	DM 4	IA 2	SMS 0.57	MBA 0.1		0.10	A-9
比較實施例5	AM 93.9	DM 4	IA 2		MBA 0.1		0.45	C-5
6	AM 93.9	DM 4	IA 2		MBA 0.1		0.08	C-6
7	AM 93.9	DM 4	IA 2		MBA 0.1	氧化還原型		C-7
8	AM 93.6	DM 4	IA 2		MBA 0.4		0.45	C-8
9	AM 93.6	DM 4	IA 2		MBA 0.4		0.45 ²⁾	C-9
10	AM 91.65	DMAP A4	AA 4	VS 0.25	MBA 0.1		0.08 ³⁾	C-10

DM: N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯

IA: 衣康酸

DMAPA: N,N-二甲胺基丙基丙丙烯酸醯胺

AA: 丙烯酸

VS: 乙烯基磺酸鈉

1): 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸

2): 使用烯丙醇

3) 使用異丙醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

編

88.8.6 修正
備註

表 4

聚 合 物	粘 度 15%產品 (厘泊/25°C)	粘 度 10%產品 (厘泊/25°C)	重量平均 分子量(a) (x10,000)	重量平均均方根 分子半徑(b) (nm)	(b) ----- (a)	數量平均分 子量(c) (x10,000)	(a) ----- (b)	分子量為1,000,000 及更高之百分比 (%)	水化 直徑 (nm)
A-6	5000	960	359	94.6	0.0000264	131	2.74	74.5	140
A-7	3000	620	407	93.1	0.0000229	104	3.91	65.2	200
A-8	11000	1980	340	90.6	0.0000266	123	2.76	73.0	150
A-9	1500	340	292	75.0	0.0000257	101	2.89	65.7	140
C-5	9200	1630	84.5	38.8	0.0000459	36.9	2.29	27.8	86
C-6	膠凝								
C-7	8700	1700	91.0	49.9	0.0000548	39.0	2.33	26.9	156
C-8	膠凝								
C-9	10000	1860	121	57.1	0.0000472	41.0	2.95	33.1	65
C-10	6800	1170	90	43.0	0.0000478	35.0	2.57	26.4	78

“C-5”至“C-10”之水化直徑實際上無法測得，因這些
 聚合物以Coulter公司N4型分析儀測定時，其掃描強度
 (計數)為50,000或更小。在上表中，掃描強度為50,000
 或更小者雖供參考，但並不可測得。

五、發明說明 (36)

以下將說明應用實施例。在各種情況下，由每一實施例及比較實施例所得到之聚合物均作為內部紙強度增進劑。

應用實施例 1

在以 CSF (Canadian Standard Freeness) 表示之打漿度 (beating degree) 為 400ml 的 1% L-BKP 漿液內，加入硫酸鋁，其添加量為紙漿量之 0.5%，隨之予以攪拌 3 分鐘。此時，紙漿之 pH 為 6.0。在攪拌下，加入聚合物 “A-6” 之 1% 水溶液，添加量佔紙漿量 (非揮發物基準) 之 0.5%。再予持續攪拌 3 分鐘。以由此得到之紙漿測其打漿度 (JIS-P8112)，且此 TAPPI 各向同性造紙機 (TAPPI square sheet machine) 予以造紙。由此得到的濕紙以滾筒乾燥機在 110℃ 予以乾燥 3 分鐘，因而得到 100g/m² 定量之手工紙。經此乾燥後的紙，在溫度 20℃、相對濕度 65% 之空調箱內至少進行 24 小時之水份調節，隨之再測定耐破指數 (JIS-P8112) 及內粘合強度 (JAPAN TAPPI 54)。聚合物 “A-7” - “A-9”、“C-5”、“C-7”、“C-9”、及 “C-10” 皆予同樣處理。結果示於表 5。

五、發明說明(37)

表 5

	聚 合 物	打 漿 度 (ml)	耐 破 指 數	內 粘 合 強 度 (kg.cm)
	未 添 加	420	3.30	3.15
實 施 例	A-6	460	4.44	5.90
	A-7	480	4.50	6.00
	A-8	455	4.40	5.91
	A-9	450	4.35	5.88
比 較 實 施 例	C-5	430	3.90	4.20
	C-7	445	3.88	4.50
	C-9	440	3.87	4.44
	C-10	440	3.94	4.30

由此証實本發明之各種丙烯醯胺聚合物均具有表2及表4所示之物理性質及結構。在某些比較實施例中，丙烯醯胺聚合物係依習知技術製成，任何習知的聚合方法均無法提供具有如此新穎結構及優越物理性質之聚合物。

如應用實施例(表5)所示，本發明之丙烯醯胺聚合物具有優越的紙強度產生效應，此為傳統技術上所欠缺者。

實施例 10

在反應槽內加入306克純水。以氮氣吹入反應槽之際

五、發明說明 (38)

，將內部溫度調節至 80℃。

另一方面，配製含有 0.31 克亞甲雙丙烯醯胺、1.58 克甲代烯丙基磺酸鈉、及 283 克之 50% 丙烯醯胺水溶液的一種溶液，以及另一 60 克水溶液，而其中溶入 0.24 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸（純度 84%）者。將兩種溶液以固定速率於 150 分鐘內滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃。滴加完畢後，令聚合反應在 80℃ 持續進行 3 小時。然後，將反應槽冷卻以終止反應，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 12,000 厘泊。由此得到之聚合物以代號

“A-10”表之。在已知重量之鋁杯內，精確地秤入 1 克的“A-10”。聚合物以大約 1 克的純水稀釋之，隨之再於 105℃ 之熱空氣乾燥器內予以乾燥 3 小時，以測定其烘乾聚合物濃度。結果為 23.8%。再者，依前述方法對“A-10”測定重量平均分子量的結果，發現它為 1,760,000。

實施例 11

在反應槽內加入 288 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 283 克之 50% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 0.31 克之亞甲雙丙烯醯胺、1.58 克之甲代烯丙基磺酸鈉、及 0.24 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸（純度 84%），因而配成混合的單體-啓發劑溶液。

由此得到之混合的單體-啓發劑溶液，以固定速率於 150 分鐘內，將它滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之

五、發明說明(39)

內部溫度維持於80℃。而混合的單體-啓發劑溶液則予維持在15-25℃，必須注意在滴加前避免單體產生聚合或沉澱。無論混合的單體-啓發劑溶液是否在滴加前產生聚合，可藉着將混合溶液單獨放置2小時，再將它加入甲醇內以証實之。

滴加完畢後，令聚合反應在80℃持續進行3小時。然後將反應槽冷卻以終止反應，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，其Brookfield粘度(在25℃)為3340厘泊。由此得到之聚合物以代號“A-11”表之。“A-11”之各種物理性質依實施例10之方式予以測定。

實施例 12

在反應槽內加入293克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至80℃。

在2823克之50%丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入0.31克之亞甲雙丙烯醯胺、3.18克之甲代烯丙基磺酸鈉、及0.25克之2,2'-偶氮雙-4-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯胺，以配成混合的單體-啓發劑溶液。由此得到之溶液，以固定速率於150分鐘內，將它滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於80℃。兩混合的單體-啓發劑溶液，其溫度則予維持於15-25℃。

滴加完畢後，令聚合反應在80℃持續進行3小時。然後，將反應槽冷卻以終止反應，因而得到一種丙烯醯胺之水溶液，其Brookfield粘度(在25℃)為3700厘泊。由此得到之聚合物以代號“A-12”表之。“A-12”之各種物理

五、發明說明(40)

性質依實施例 10 之方式予以測定。

實施例 13

在反應槽內加入 296 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 421 克之 50% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 0.46 克之亞甲雙丙烯醯胺、6.22 克之甲代烯丙基磷酸鈉、及 0.36 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸(純度 84%)，因而得到混合的單體-啓發劑溶液。將形成的溶液以固定速率於 150 分鐘內滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃。而混合的單體-啓發劑溶液，其溫度則予維持在 15-25℃。

滴加完畢後，令聚合反應在 80℃ 持續進行 3 小時。然後，將反應槽冷卻以終止反應，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，其 Brookfield 粘度(在 25℃)為 20,000 厘泊。由此得到之聚合物以代號“A-13”表之。“A-13”之各種物理性質依實施例 10 之方式予以測定。

實施例 14

在反應槽內加入 325 克純水，以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 550 克之 50% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 14.4 克之亞甲雙丙烯醯胺、111 克之甲代烯丙基磷酸鈉、及 0.93 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸(純度 84%)，因而得到混合的單體-啓發劑溶液。

由此得到之混合的單體-啓發劑溶液，以固定速率於

五、發明說明 (41)

150 分鐘內予以滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃。而混合的單體-啓發劑溶液則予維持在 15-25℃。

滴加完畢後，令聚合反應於 80℃ 持續進行 3 小時。然後，將反應槽冷卻以終止反應，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，其 Brookfield 粘度 (在 25℃) 為 1070 厘泊。由此得到之聚合物以代號 “A-14” 表之。“A-14” 之各種物理性質依實施例 10 之方式予以測定。

實施例 15

在反應槽內加入 203 克純水。以氮氣吹入吹應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 747 克之 60% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 1.02 克之亞甲雙丙烯醯胺、52.8 克之甲代烯丙基磺酸鈉、及 0.66 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸 (純度 84%)，因而配成混合的單體-啓發劑溶液。

由此得到之單體-啓發劑溶液，以固定速率於 150 分鐘內，將它滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃，而混合的單體-啓發劑溶液，其溫度則予維持在 15-25℃。

在滴加完畢後，令聚合反應於 80℃ 持續進行 3 小時。然後，將反應槽冷卻以終止反應，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，其 Brookfield 粘度 (在 25℃) 為 47.600 厘泊。由此得到之聚合物以代號 “A-15” 表之。“A-15” 之各種物理性質依實施例 10 之方式予以測定。

五、發明說明 (42)

比較實施例 11

在反應槽內加入 363 克純水，以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 284 克之 50% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 0.31 克之亞甲雙丙烯醯胺、及 0.24 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸（純度 84%）。形成之水溶液以固定速率，於 150 分鐘內予以滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃，而混合溶液之溫度則予維持在 15-25℃。然而，在滴加期間，反應混合物會變得高粘度，喪失其流動性，最後形成膠凝，膠凝聚合物以代號“C-11”表之。由於“C-11”在進一步以水稀釋時既不會分散亦不溶解，故無法測定“C-11”之各種性質。

比較實施例 12

在反應槽內加入 228 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

將由 283 克之 50% 丙烯醯胺水溶液、2.31 克之亞甲雙丙烯醯胺、及 30 克之異丙醇混合形成之溶液，以及 60 克之水溶液--含有 0.24 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸（純度 84%）--分別以固定速率於 150 分鐘內予以滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃。在滴加完畢後，令聚合反應於 80℃ 持續進行 3 小時。然後，將反應槽冷卻以終止反應，因而得到一種丙烯醯胺之水溶液，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 13,300 厘泊。由此得到之聚合物以代號“C-12”表之。“C-12”之各種物理性質依實

五、發明說明 (43)

施例 10 之方式予以測定。

比較實施例 13

在反應槽內加入 217 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 766 克之 50% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 17.0 克之亞甲雙丙烯醯胺及 1.96 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸（純度 84%），因而得到混合的單體-啓發劑溶液。形成的溶液以固定速率於 150 分鐘內予以滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃，而混合溶液之溫度則予維持在 15-25℃。然而，在滴加期間反應混合物會變得高粘度，喪失其流動性，最後形成膠凝。膠凝聚合物以代號“C-13”表之。由於“C-13”以水進一步稀釋時既不會分散亦不溶解，故無法測定“C-13”之各種性質。

比較實施例 14

在反應槽內加入 167 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將溫度調節至 80℃。

在 831.2 克之 60% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 1.1 克之亞甲雙丙烯醯胺及 0.84 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸（純度 84%），因而得到混合的單體-啓發劑溶液。形成的溶液以固定速率於 150 分鐘內予以滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃，而混合溶液之溫度則維持於 15-25℃。然而，在滴加期間反應混合物會變得高粘度，喪失其流動性，最後形成膠凝。膠凝聚合物以代號“C-14”表之。由於“C-14”以水進一步稀釋時既不

五、發明說明(44)

會分散溶解，故無法測定“C-14”之各種性質。

分別由實施例10-15及比較實施例11-14所得到之聚合物“A-10”至“A-15”以及“C-11”至“C-14”，其組成及各種性質示於表6。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

系

五、發明說明 (45)

表 6

	實 施 例						比較實施例			
	10	11	12	13	14	15	11	12	13	14
AM (莫耳%)	99.4	99.4	98.9	98.6	83	94.9	99.9	99.9	98.0	99.9
MBA (莫耳%)	0.1	0.1	0.1	0.1	2.0	0.1	0.1	0.1	2.0	0.1
SMS (莫耳%)	0.5	0.5	1.0	1.3	15.0	5.0	0	0	0	0
啓發劑 ¹⁾	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A
用量g/M ²⁾	0.1	0.1	0.12	0.1	0.2	0.1	0.1	0.1	0.3	0.1
DPC ³⁾ (%)	23.8	27.4	27.4	31.9	43.1	53.9	-	25.6	-	-
粘度 (泊)	120	33.4	37.7	200	10.7	476	膠凝	133	膠凝	膠凝
MW ⁴⁾ (x10,000)	176	90.5	130	312	77.3	62	-	36.6	-	-

1) 啓發劑 A: 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸

B: 2,2'-偶氮雙-2-甲基-N-(2-羥乙基)-丙醯胺

2) 啓發劑用量: 每莫耳單體使用之克數

3) DPC: 烘乾聚合物濃度

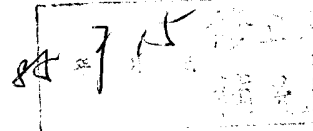
4) Mw: 重量平均分子量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線



五、發明說明(46)

實施例 16

在反應槽內加入 355 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 263 克之 50% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 0.25 克之亞甲雙丙烯醯胺、1.49 克之甲代烯丙基磷酸鈉、15.7 克之 N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、及 5.2 克之衣康酸。形成之溶液以 35% HCl 調節至 pH4.2。

另配製 60 克之水溶液，而在其中溶入 0.24 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸(純度為 84%)。

分別將兩種溶液以固定速率於 150 分鐘內滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃。滴加完畢後，令聚合反應在 80℃ 持續進行 3 小時，然後，將反應槽冷卻以終止反應，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，其 Brookfield 粘度(在 25℃)為 8950 厘泊。由於得到之聚合物以代號“A-16”表之。“A-16”之各種物理性質依實施例 10 之方式予以測定。

實施例 17

在反應槽內加入 286 克純水。以氮氣吹入燒瓶之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 394 克之 50% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 0.46 克之亞甲雙丙烯醯胺、6.30 克之甲代烯丙基磷酸鈉、18.8 克之 N,N-二甲胺基丙基丙烯醯胺、5.94 克之衣康酸、及 5.48 克之 80% 丙烯酸。形成之溶液以 35% HCl 調節至 pH4.2。

五、發明說明(47)

另配製 60 克之水溶液，而在其中溶入 0.36 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸(純度 84%)。

分別將兩種溶液以固定速率於 150 分鐘內滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度調節至 80℃。滴加完畢後，令聚合反應在 80℃ 持續進行 3 小時。然後，將反應槽冷卻以終止反應，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，其 Brookfield 粘度(在 25℃)為 12,000 厘泊。由此得到之聚合物以代號“A-17”表之。“A-17”之各種物理性質依實施例 10 之方式予以測定。

實施例 18

在反應槽內加入 173 克純水，以氮氣吹入燒瓶之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 730 克之 50% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 1.67 克之亞甲雙丙烯醯胺、2.57 克之甲代烯丙基磺酸鈉、及 9.75 克之 80% 丙烯酸。形成之溶液以 40% 硫酸調節至 pH 4.2。

另配製 60 克之水溶液，而在其中溶入 1.08 克之 2,2'-偶氮雙-2-甲基丙醯胺鹽酸化物。

分別將兩種溶液以固定速率於 150 分鐘內滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃。滴加完畢後，令聚合反應在 80℃ 持續進行 3 小時。然後，將反應槽冷卻以終止反應，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，其 Brookfield 粘度(在 25℃)為 25,500 厘泊。由此得到之聚合物以代號“A-18”表之。“A-18”之各種物理

五、發明說明 (48)

性質依實施例 10 之方式予以測定。

比較實施例 15

在反應槽內加入 409 克純水、263 克之 50% 丙烯醯胺水溶液、0.19 克之亞甲雙丙烯醯胺、15.7 克之 N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、及 5.21 克之衣康酸。在其被攪拌成溶液之後，溶液以 35% HCl 調節至 pH4.2。經此調節之溶液予以加熱至 35℃，隨之加入 1.0 克之 2,2'-偶氮雙-2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷鹽酸化物。加入 20 分鐘後，確定已啓發聚合反應，啓發 20 分鐘後，反應槽之內部溫度會達到 90℃。令聚合反應在該溫度下持續進行 2 小時，然後將反應槽冷卻以終止反應，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，其 Brookfield 粘度(在 25℃)為 46,100 厘泊，由此得到之聚合物以代號“C-15”表之。“C-15”之各種物理性質依實施例 10 之方式予以測定。

比較實施例 16

在反應槽內加入 278 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 397 克之丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 0.31 克之亞甲雙丙烯醯胺、23.5 克之 N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、及 7.8 克之衣康酸。形成之溶液以 35% HCl 調節至 pH4.2。

另配製 60 克之水溶液，而在其中溶入 1.07 克之 4,4'-偶氮雙-氰基戊酸(純度 84%)。

將兩種溶液依實施例 10 之方式，以固定速率滴入反

五、發明說明 (49)

應槽，但在滴加期間反應混合物會喪失其流動性，最後則形成膠凝。此膠凝聚合物以代號“C-16”表之。由於“C-16”在進一步稀釋時既不會分散亦不分解，故無法測定“C-16”之各種性質。

比較實施例 17

在反應槽內加入 330 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

另一方面，將 397 克之 50% 丙烯醯胺水溶液、21.4 克之 N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、8.85 克之衣康酸、及 23.7 克作為分子量改良劑之烯丙醇攪拌地加入溶液內。形成的溶液以 35% HCl 調節至 pH4.2。

另配製 60 克之水溶液，其中溶入 0.9 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸（純度 84%）。

將兩種溶液以固定速率於 150 分鐘內滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃。滴加完畢後，令聚合反應在 80℃ 持續進行 3 小時。然後，將反應槽冷卻以終止反應，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 3890 厘泊。由此得到的聚合物以代號“C-17”表之。“C-17”之各種物理性質依實施例 10 之方式予以測定。

在實施例 16-18 以及比較實施例 15-17 中分別得到的聚合物“A-16”至“A-18”以及“C-15”至“C-17”，其組成及各種性質示於表 7。

五、發明說明 (50)

表 7

	實 施 例			比 較 實 施 例		
	16	17	18	15	16	17
AM (莫耳%)	92.5	91.1	94.8	92.4	92.9	94.0
MBA (莫耳%)	0.08	0.1	0.2	0.06	0.1	0
SMS (莫耳%)	0.47	1.33	3.0	0	0	0
DM (莫耳%)	5	4	-	5	5	4
IA (莫耳%)	2	1.5	-	2	2	2
AA ¹⁾ (莫耳%)	0	2	2	0	0	0
啓發劑 ²⁾	A	A	C	D	A	A
用量 g/M ³⁾	0.1	0.1	0.2	0.5	0.3	0.22
DPC (%)	22.1	33.2	43.9	23.9	-	31.1
粘度 (泊)	89.5	120	255	461	膠凝	38.9
MW (x10,000)	320	264	184	41.0	-	16.0

1) AA: 丙烯酸

2) 啓發劑

C: 2,2'-偶氮雙-2-甲基丙脞鹽酸化物

D: 2,2'-偶氮雙-2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷鹽酸化物

3) 啓發劑用量: 每莫耳單體中之克數

其他縮寫參照表 6。

五、發明說明(51)

應用實施例 2-3, 比較應用實施例 1-2

在 CSF 為 400ml 之 1% L-BKP 漿液內, 加入硫酸鋁, 其用量為紙漿量之 0.5%, 隨之予以攪拌 3 分鐘。此時紙漿之 pH 為 6.0。在攪拌下, 加入聚合物“A-16”之 1% 水溶液, 添加量為非揮發物基準之紙漿量的 0.5%。再持續攪拌 3 分鐘。使用由此得到之紙漿測其打漿度(JIS-P8121), 並以 TAPPI 各向同性造紙機予以造紙。由此得到之濕紙以滾筒乾燥機在 110℃ 予以乾燥 3 分鐘, 因而得到 100g/m² 基準重量之手工紙。經此乾燥後的紙, 在 20℃ 及 RH 65% 空調箱內至少進行 24 小時之水份調節, 隨之再測定耐破指數(JIS-P8112) 及內粘合強度(由粘合測試機, Kumagawa Rikikogyo 公司製造)。聚合物“A-17”、“C-15”、及“C-17”皆予用樣處理。結果示於表 8。

表 8

	聚合物	耐破指數 (kgf/cm ²)	打漿度 (ml)	內粘合強度 (kg-cm)
	未添加	3.31	415	3.12
應用實施例 2	A-16	4.21	465	5.83
應用實施例 3	A-17	4.33	460	5.76
比較應用實施例 1	C-15	3.89	430	4.14
比較應用實施例 2	C-17	3.99	440	4.23

五、發明說明(52)

本發明提供之每一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，如實施例 10 及以下等等例示，係為低粘度之水性聚合物溶液，在聚合物之濃度及分子量如此高的情況下，此為傳統技術從無法達到者。如此高的濃度若以固體含量考量，即可節省裝運成本。因此，聚合物具有經濟上的優越性。當此聚合物作為紙強度增進劑時，它具有與傳統的紙強度增進劑堪相比擬或更佳的性能，且証實相當優越。

實施例 19

在裝有攪拌器、溫度計、迴流冷凝器、及氮氣輸入管線之四頭 1-L 可分離燒瓶內，加入 330 克之 40% 丙烯醯胺、1 克之甲代烯丙基磺酸鈉、0.5 克之亞甲雙丙烯醯胺、及 558 克之自來水，隨之將 pH 調節至 4.2。在燒瓶以氮氣沖吹之際，將其溫度提升至 50℃。然後，將過硫酸銨加入形成之混合物內，且令聚合反應進行 120 分鐘。將燒瓶冷卻以完成聚合反應，由此得到一種穩定的水溶性聚合物，其 Brookfield 粘度(在 25℃)為 7400 厘泊，且 pH 為 4.2。形成之聚合物依前述方法測得之絕對重量平均分子量為 2,400,000。此聚合物以代號“A”表之。

實施例 20

在與實施例 19 相同的可分離燒瓶內，加入 330 克之 40% 丙烯醯胺、14 克之二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、1 克之甲代烯丙基磺酸鈉、0.5 克之亞甲雙丙烯醯胺、及 615 克之來水，隨之調節至 pH4.2。燒瓶以氮氣沖吹之際，將所形成之混合物的溫度提升至 50℃。然後，將過硫酸銨加

五、發明說明 (53)

入形成之混合物內，且令聚合物反應進行120分鐘。將燒瓶冷卻以完成聚合反應，因而得到一種穩定的水溶性聚合物，其Brookfield粘度(在25℃)為7000厘泊，pH4.2。形成之混合物依前述方法測得之絕對重量平均分子量為2,500,000。此聚合物以代號“B”表之。

實施例 21

在可分離燒瓶內，加入330克之40%丙烯醯胺、16克之二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、8克之80%丙烯酸、3克之衣康酸、1克之甲代烯丙基磷酸鈉、0.5克之亞甲雙丙烯醯胺、及669克之自來水、隨之調節至pH 4.2。燒瓶以氮氣沖吹之際，將所形成之混合物的溫度提升至50℃。然後，將過硫酸銨加入形成之混合物內，且令聚合反應進行120分鐘。將燒瓶冷卻以完成聚合反應，因而得到一種穩定水溶性聚合物，其Brookfield粘度(在25℃)為5,900厘泊，pH為4.2。形成之聚合物依前述方法測得之絕對重量平均分子量為2,800,000。此聚合物以代號“C”表之。

實施例 22

在可分離燒瓶內，加入330克之40%丙烯醯胺、5克之二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、18克之80% N-甲基丙烯醯氧基乙基三甲基氯化銨(N-metacryloyloxyethyltrimethylammonium chloride)、10克之80%丙烯酸、1克之甲代烯丙基磷酸鈉、0.5克之亞甲雙丙烯醯胺、及698克之自來水，隨之調節至pH 4.2。燒瓶以氮氣沖吹之際，將所形成之混合物的溫度提升至50℃。然後，將過硫酸銨加

五、發明說明 (54)

入形成之混合物，且令聚合反應進行120分鐘。將燒瓶冷卻以完成聚合反應，因而得到一種穩定的水溶性聚合物，其 Brookfield 粘度(在25℃)為6200厘泊，pH 為4.2。形成之聚合物依前述方法測得之絕對重量平均分子量為2,700,000。此聚合物以代號“D”表之。

實施例 23

在可分離燒瓶內，加入330克之40%丙烯醯胺、25克之80% N-甲基丙烯醯氧基乙基三甲基氯化銨、10克之80%丙烯酸、1克之甲代烯丙基磷酸鈉、0.5克之亞甲雙丙烯醯胺、及710克之自來水，隨之調節至pH4.2。燒瓶以氮氣沖吹之際，將形成之混合物的溫度提升至50℃。然後，將過硫酸銨加入形成之混合物，且令聚合反應進行120分鐘。將燒瓶冷卻以完成聚合反應，因而得到一種穩定的水溶性聚合物，其 Brookfield 粘度(在25℃)為6800厘泊，且pH 為4.2。形成之聚合物依前述方法測得之絕對重量平均分子量為2,600,000，此聚合物以代號“E”表之。

實施例 24

在可分離燒瓶內，加入330克之40%丙烯醯胺、20克之80%丙烯酸、1克之甲代烯丙基磷酸鈉、0.5克之亞甲雙丙烯醯胺、及645克之自來水，隨之調節至pH4.2。燒瓶以氮氣沖吹之際，將所形成之混合物的溫度提升至50℃。然後，將過硫酸銨加入形成之混合物，且令聚合反應進行120分鐘。將燒瓶冷卻以完成聚合反應，因而得到一種穩定的水溶性聚合物，其 Brookfield 粘度(在25℃)為5400

五、發明說明 (55)

厘泊，pH 為 4.2。形成之聚合物依前述方法測得之絕對重量平均分子量為 2,500,000。此聚合物以代號“F”表之。

實施例 25

在可分離燒瓶內，加入 330 克之 40% 丙烯醯胺、12 克之 80% 丙烯酸、5 克之衣康酸、1 克之甲代烯丙基磷酸鈉、0.5 克之亞甲雙丙烯醯胺、及 615 克之自來水，隨之調節至 pH 4.2。燒瓶以氮氣沖吹之際，將所形成之混合物的溫度提升至 50℃。然後，將過硫酸銨加入形成之混合物，且令聚合反應進行 120 分鐘。將燒瓶冷卻以完成聚合反應，因而得到一種穩定的水溶性聚合物，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 61,000 厘泊，pH 為 4.2。形成之聚合物依前述方法測得之絕對重量分子量為 2,400,000。此聚合物以代號“G”表之。

比較實施例 18

在可分離燒瓶內，加入 330 克之 40% 丙烯醯胺、1 克之甲代烯丙基磷酸鈉、及 555 克之自來水，隨之調節至 pH 4.2。燒瓶以氮氣沖吹之際，將所形成之混合物的溫度提升至 50℃。然後，將過硫酸銨加入形成之混合物，且令聚合反應進行 120 分鐘。將燒瓶冷卻以完成聚合反應，因而得到一種穩定的水溶性聚合物，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 8300 厘泊，pH 為 4.2。形成之聚合物依前述方法測得之絕對重量平均分子量為 700,000。此聚合物以代號“H”表之。

比較實施例 19

五、發明說明（56）

在可分離燒瓶內，加入330克之40%丙烯醯胺、0.5克之亞甲雙丙烯醯胺、及553克之自來水，隨之調節至pH4.2。燒瓶以氮氣沖吹之際，將其溫度提升至50℃、然後，將過硫酸銨加入形成之混合物，且令聚合反應進行120分鐘。將燒瓶冷卻以完成聚合反應，因而得到一種穩定的水溶性聚合物，其Brookfield粘度（在25℃）為5400厘泊，pH為4.2。形成之聚合物依前述方法測得之絕對重量平均分子量為900,000。此聚合物以代號“I”表之。

比較實施例 20

在可分離燒瓶內加入330克之40%丙烯醯胺、14克之二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、1克之甲代烯丙基磺酸鈉、及607克之自來水，隨之調節至pH4.2。燒瓶以氮氣沖吹之際，將所形成之混合物的溫度提升至50℃。然後，將過硫酸銨加入形成之混合物內，且令聚合反應進行120分鐘，將燒瓶冷卻以完成聚合反應，因而得到一種穩定的水溶性聚合物，其Brookfield粘度（在25℃）為8000厘泊，pH為4.2。形成之聚合物以前述方法測得之絕對重量平均分子量為970,000。此聚合物以代號“J”表之。

比較實施例 21

在可分離燒瓶內加入330克之40%丙烯醯胺、16克之二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、8克之80%丙烯酸、3克之衣康酸、1克之甲代烯丙基磺酸鈉、及659克之自來水，隨之調節至pH4.2。燒瓶以氮氣沖吹之際，將所形成之混合物的溫度提升至50℃。然後，將過硫酸銨加入形成之

五、發明說明 (57)

混合物內，且令聚合反應進行 120 分鐘。將燒瓶冷卻以完成聚合反應，因而得到一種穩定的水溶性聚合物，其 Brookfield 粘度 (在 25℃) 為 6700 厘泊，pH 為 4.2。形成之聚合物依前述方法測得之絕對重量平均分子量為 810,000。此聚合物以代號 “K” 表之。

比較實施例 22

在可分離燒瓶內，加入 330 克之 40% 丙烯醯胺、5 克之二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、18 克之 80% N-甲基丙烯醯氧基乙基三甲基氯化銨、10 克之 80% 丙烯酸、1 克之甲代烯丙基磷酸鈉、及 683 克之自來水，隨之調節至 pH 4.2。燒瓶以氮氣沖吹之際，將形成之混合物的溫度提升至 50℃。然後，將過硫酸銨加入形成之混合物內，且令聚合反應進行 120 分鐘。將燒瓶冷卻以完成聚合反應，因而得到一種穩定的水溶性聚合物，其 Brookfield 粘度 (在 25℃) 為 6000 厘泊，pH 為 4.2。形成之聚合物依前述方法測得之絕對重量平均分子量為 1,000,000。此聚合物以代號 “L” 表之。

比較實施例 23

在可分離燒瓶內，加入 330 克之 40% 丙烯醯胺 25 克之 80% N-甲基丙烯醯氧基乙基三甲基氯化銨、10 克之 80% 丙烯酸、1 克之甲代烯丙基磷酸鈉、及 707 克之自來水，隨之調節至 pH 4.2。燒瓶以氮氣沖吹之際，將形成之混合物的溫度提升至 50℃。然後，將過硫酸銨加入形成之混合物內，且令聚合反應進行 120 分鐘。將燒瓶冷卻以完成

五、發明說明 (59)

聚合反應，因而得到一種穩定的水溶性聚合物，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 7100 厘泊，pH 為 4.2。形成之聚合物依前述方法測得之絕對重量平均分子量為 1,100,000。此聚合物以代號“M”表之。

比較實施例 24

在可分離燒瓶內，加入 330 克之 40% 丙烯醯胺、20 克之 80% 丙烯酸、1 克之甲代烯丙基磷酸鈉、及 642 克之自來水，隨之調節至 pH 4.2。燒瓶以氮氣沖吹之際，將所形成之混合物的溫度提升至 50℃。然後，將過硫酸銨加入形成之混合物內，且令聚合反應進行 120 分鐘，將燒瓶冷卻以完成聚合反應，因而得到一種穩定的水溶性聚合物，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 6900 厘泊，pH 為 4.2。形成之聚合物依前述方法測得之絕對重量平均分子量為 890,000。此聚合物以代號“N”表之。

比較實施例 25

在可分離燒瓶內，加入 330 克之 40% 丙烯醯胺、12 克之 80% 丙烯酸、5 克之衣康酸、1 克之甲代烯丙基磷酸鈉、及 638 克之自來水，隨之調節至 pH 4.2。燒瓶以氮氣沖吹之際，將形成之混合物的溫度提升至 50℃。然後，將過硫酸銨加入形成之混合物內，且令聚合反應進行 120 分鐘。將燒瓶冷卻以完成聚合反應，因而得到一種穩定的水溶性聚合物，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 73,000 厘泊，pH 為 4.2。形成之混合物依前述方法測得之絕對重量平均分子量為 880,000。此聚合物以代號“O”表之。

五、發明說明()

應用實施例 4-10、比較應用實施例 3-10

在得自廢波紋纖維板且 CSF 為 420ml 之 1% 紙漿內，加入硫酸鋁，其量為佔乾重基準之紙漿重量的 1.0%，隨之予以攪拌 1 分鐘。此時，紙漿之 pH 為 5.0。附帶地，依類似方式配製一些紙漿液，但在硫酸鋁加入前的瞬間予以加入不同數量的氫氧化鈉，使 pH 分別為 5.0、6.0、及 7.0。將實施例 19 得到之紙強度增進劑加入 (A)，其量佔乾重基準之紙漿量的 0.5%，隨之再予攪拌 1 分鐘。使用 TAPPI 各向同性造紙機，將紙漿造成紙。由此得到之濕紙以滾筒乾燥機在 110℃ 予以乾燥 3 分鐘，因而得到 150g/n² 定量之手工紙。如應用實施例 4。經此乾燥後的紙，在溫度 20℃ 且相對濕度 65% 之空調箱內至少進行 24 小時之水份調節，隨之再測定耐破指數 (JIS-P8112)、環壓強度 (ring.crush, JIS-P8126)、及打漿度 (JIS-P8121)。結果示於表 9 及 10。

在應用實施例 5-10 及比較應用實施例 3-10 中，均依類似方式在類似條件下予以造成紙，唯紙強度增進劑 (A) 分別以下表所示者予以替代。再者，其耐破指數、環壓強度、及打漿度亦依與應用實施例 4 相似的方式，在類似條件下予以測定及評估。

五、發明說明(60)

表 9 (1)

(於 pH5.0 予以機製)

	加入之 聚合物	耐破指數 (kgf/cm ²)	環壓強度 N · cm ² / g)	打漿度 (ml)
	未添加	3.52	15.3	420
應用實施例 4	A	4.72	19.4	445
應用實施例 5	B	4.81	21.0	465
應用實施例 6	C	4.85	21.4	465
應用實施例 7	D	4.86	21.0	470
應用實施例 8	E	4.80	20.6	480
應用實施例 9	F	4.87	21.6	480
應用實施例 10	G	4.90	21.6	475

表 9 (2)

(於 pH5.0 予以機製)

	加入之 聚合物	耐破指數 (kgf/cm ²)	環壓強度 N · cm ² / g)	打漿度 (ml)
比較應用實施 例 3	H	4.22	18.1	430
比較應用實施 例 4	I	4.24	18.3	440
比較應用實施 例 5	J	4.38	18.5	440
比較應用實施 例 6	K	4.20	18.2	440
比較應用實施 例 7	L	4.21	18.0	430
比較應用實施 例 8	M	4.25	18.6	420
比較應用實施 例 9	N	4.30	19.0	440
比較應用實施 例 10	O	4.31	19.1	435

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

分

五、發明說明 (61)

表 10(1)

(於 pH6.0 予以機製)

	加入之 聚合物	耐破指數 (kgf/cm ²)	環壓強度 N · cm ² / g)	打漿度 (ml)
	未加入	3.65	16.0	425
應用實施例 4	A	4.70	19.5	450
應用實施例 5	B	4.85	21.3	465
應用實施例 6	C	4.91	21.8	460
應用實施例 7	D	4.90	21.5	465
應用實施例 8	E	4.88	21.0	475
應用實施例 9	F	4.80	20.2	470
應用實施例 10	G	4.84	21.0	465

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (62)

表 10 (2)

(於 pH6.0 予以機製)

	加入之 聚合物	耐破指數 (kgf/cm ²)	環壓強度 N · cm ² / g)	打漿度 (ml)
比較應用實施 例 3	H	4.25	18.2	420
比較應用實施 例 4	I	4.26	18.3	430
比較應用實施 例 5	J	4.43	19.0	440
比較應用實施 例 6	K	4.25	18.9	430
比較應用實施 例 7	L	4.22	18.5	425
比較應用實施 例 8	M	4.25	19.0	425
比較應用實施 例 9	N	4.26	18.6	450
比較應用實施 例 10	O	4.28	19.4	445

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (63)

表 11(1)

(於 pH6.0 予以機製)

	加入之 聚合物	耐破指數 (kgf/cm ²)	環壓強度 N · cm ² / g)	打漿度 (ml)
	未添加	3.55	15.1	420
應用實施例 4	A	4.64	19.1	445
應用實施例 5	B	4.81	21.0	455
應用實施例 6	C	4.88	21.3	460
應用實施例 7	D	4.90	21.6	460
應用實施例 8	E	4.82	20.6	460
應用實施例 9	F	4.76	20.0	450
應用實施例 10	G	4.81	20.7	455

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

絲

五、發明說明 (64)

表 11 (2)

(於 pH6.0 予以機製)

	加入之 聚 合 物	耐 破 指 數 (kgf/cm ²)	環 壓 強 度 N · cm ² / g)	打 漿 度 (ml)
比 較 應 用 實 施 例 3	H	3.92	17.2	425
比 較 應 用 實 施 例 4	I	3.99	17.9	430
比 較 應 用 實 施 例 5	J	4.20	18.9	425
比 較 應 用 實 施 例 6	K	4.22	19.4	430
比 較 應 用 實 施 例 7	L	4.15	18.0	430
比 較 應 用 實 施 例 8	M	4.23	18.7	430
比 較 應 用 實 施 例 9	N	3.89	17.6	440
比 較 應 用 實 施 例 10	O	3.98	18.4	435

由表 8-10 所示結果可知，本發明之每一種紙強度增進劑均較傳統已知者為優，它在耐破指數、環壓強度、及打漿度各方面皆顯示具有優越的紙強度禮強效果，且對待造成紙的紙漿其 pH 變化亦不致造成影響。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

急

四、中文發明摘要(發明之名稱： 丙烯醯胺聚合物及其用途)

本發明提供一種重量平均分子量(a)為1,500,000至8,000,000、重量平均均方根分子半徑(b)為30至150nm、且重量平均均方根分子半徑(b)對重量平均分子量(a)之比例(b)/(a)為0.00004甚或更小之丙烯醯胺聚合物；本發明亦提供一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，此溶液之聚合物濃度介於22-60%之間，Brookfield粘度(在25℃)為50,000厘泊或更低，且重量平均分子量介於500,000~10,000,000之間者。彼等可作為紙強度增進劑。

英文發明摘要(發明之名稱： ACRYLAMIDE POLYMERS AND USE THEREOF)

Provided by this invention are an acrylamide polymer which has a weight-average molecular weight (a) of from 1,500,000 to 80,000,000 and a weight-average root-mean-square molecular radius (b) of from 30 to 150nm, the ratio (b)/(a) of the weight average root-mean-square molecular radius (b) to the weight-average molecular weight (a) being 0.00004 or smaller; and an aqueous solution of an acrylamide polymer which solution has a polymer concentration ranging from 22 to 60%, a Brookfield viscosity at 25°C of 50,000 cps or smaller and a weight-average molecular weight of from 500,000 to 10,000,000. The are useful as paper strength agents.

第 83112080 號 專 利 申 請 案

民 國 88 年 8 月 6 日 呈

修 正 申 請 專 利 範 圍

1. 一種丙烯醯胺聚合物，它係由下式(1)之一或多
種化合物或其鹽聚合所得；



(式中，R 代表氫原子或低級烷基，n 代表 1~8 之整數)，

該聚合物具有 (a) 重量平均分子量 1,500,000~5,000,000
及 (b) 重量平均均方根分子半徑 30~150nm，且重量平均
均方根分子半徑與重量平均分子量之比 (b)/(a) 係 0.00004
以下者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之丙烯醯胺聚合物，其中
該聚合物具有 (c) 數量平均分子量 400,000~3,000,000，
且重量平均分子量與數量平均分子量之比 (a)/(c) 係 6 以
下。

3. 如申請專利範圍第 2 項之丙烯醯胺聚合物，其中
該聚合物含有 40 重量%以上之一種分子量 1,000,000 以
上之聚合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之丙烯醯胺聚合物，其中
該聚合物為 10 重量%水溶液型態時，具有 Brookfield 粘
度 (在 25℃) 為 20~10,000 厘泊，而 15 重量%水溶液型

時，具有 Brookfield 粘度（在 25℃）100～30,000 厘泊。

5. 如申請專利範圍第 4 項之丙烯醯胺聚合物，其中該聚合物依動態光掃描法測得之水合直徑係介於 50～300nm 之間者。

6. 如申請專利範圍第 1 項之丙烯醯胺聚合物，其中該聚合物含有式 (1) 所示之一種或多種化合物及 / 或其鹽類，作為共聚成份者。

7. 如申請專利範圍第 1 項之丙烯醯胺聚合物，其中含有一種或多種交聯單體作為共聚成份。

8. 一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，具有聚合物濃度為 22～60%、Brookfield 粘度（在 25℃）為 50,000 厘泊以下，重量平均分子量 500,000～5,000,000；其中該聚合物係由如下式 (1) 所示之一或多種乙烯基化合物及 / 或其鹽類聚合而製得：



式中，R 代表氫原子或低級烷基，n 代表整數 1 至 8。

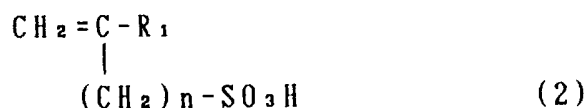
9. 如申請專利範圍第 8 項之水溶液，其中該水溶液含有式 (1) 所示之一種或多種化合物及 / 或其鹽類，作為共聚成份。

10. 如申請專利範圍第8項之水溶液，其中含有一種或多種交聯單體作為共聚成份。

11. 如申請專利範圍第8項之水溶液，它係藉由滴入一或多種單體之半批次式聚合反應法製成者。

12. 一種紙強度增進劑，含有由下列成份聚合所得之水溶性聚合物：

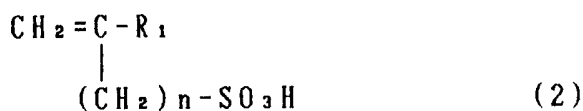
- (a) 94~99.98 莫耳%之(甲基)丙烯醯胺；
- (b) 0.01~1 莫耳%之一種或多種交聯單體，以及
- (c) 0.01~5 莫耳%之一或多種如下式(2)所示之化合物及/或其鹽類：



式中， R_1 代表氫原子或 C_{1-3} 烷基， n 代表整數1至4。

13. 一種紙強度增進劑，包含由下列成份聚合而成之水溶性聚合物：

- (a) 74~99.97 莫耳%之(甲基)丙烯醯胺；
- (b) 0.01~1 莫耳%之一種或多種交聯單體；
- (c) 0.01~5 莫耳%之一或多種如下式(2)所示之化合物及/或其鹽類：

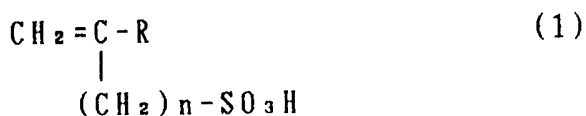


式中， R_1 代表氫原子或 C_{1-3} 烷基， n 代表整數1至4；

以及

(d) 0.01~20 莫耳%之能與上述單體共聚合之一或多種乙烯基化合物及/或其鹽類。

14. 一種紙強度增進劑，含有由下式(1)之一或多種化合物或其鹽聚合所得之丙烯醯胺聚合物：



式中， R 代表氫原子或低級烷基， n 代表1~8之整數；

該聚合物具有(a)重量平均分子量1,500,000~5,000,000及(b)重量平均均方根分子半徑30~150nm，且重量平均均方根分子半徑與重量平均分子量之比(b)/(a)係0.00004以下者。

15. 如申請專利範圍第14項之紙強度增進劑，其中該丙烯醯胺聚合物具有(c)數量平均分子量400,000~3,000,000，且重量平均分子量(a)與數量平均分子量之比(a)/(c)係6以下。

16. 如申請專利範圍第15項之紙強度增進劑，其中該丙烯醯胺聚合物含有40重量%以上之一種分子量1,000,000以上之聚合物。

17. 如申請專利範圍第14項之紙強度增進劑，其中該聚合物為10重量%水溶液型態時，具有Brookfield粘度(在25℃)為20~10,000厘泊，而15重量%水溶液型態時，具有Brookfield粘度(在25℃)100~30,000厘泊。

18. 如申請專利範圍第17項之紙強度增進劑，其中該丙烯醯胺聚合物依動態光掃描法測得之水合直徑係介於50~300nm之間者。

19. 如申請專利範圍第14項之紙強度增進劑，其中該丙烯醯胺聚合物含有式(1)所示之一種或多種化合物及/或其鹽類，作為共聚成份者。

20. 如申請專利範圍第14項之紙強度增進劑，其中含有一種或多種交聯單體作為共聚成份。

21. 一種含有丙烯醯胺聚合物水溶液之紙強度增進劑，具有聚合物濃度22~60%、Brookfield粘度(在25℃)50,000厘泊以下及重量平均分子量500,000~5,000,000；其中該聚合物係由如下式(1)所示之一或多種乙烯基化合物及/或其鹽類聚合而製得：



式中，R代表氫原子或低級烷基，n代表整數1至8。

22. 如申請專利範圍第21項之紙強度增進劑，其中該水溶液係含有式(1)所示之一種或多種化合物及/或其鹽類，作為共聚合成份者。

23. 如申請專利範圍第21項之紙強度增進劑，其中該共聚合成份為交聯單體。

24. 如申請專利範圍第23項之紙強度增進劑，其中該水溶液係藉由滴入一或多種單體之半批次式聚合反應法製成者。

(請先閱讀背面之注意事項再製)

裝

訂

線

377358

87年6月16日 正 補充

申請日期	83.12.23
案 號	8311208
類 別	C08F 2/06, D21H13/24

A4
C4

377358

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	丙烯醯胺聚合物及其用途
	英 文	ACRYLAMIDE POLYMERS AND USE THEREOF
二、發明 人	姓 名	(1)土岐宏俊 (2)石垣一志 (3)大柳俊樹 (4)松原次男 (5)渡邊重雄
	國 籍	日本國
	住、居所	(1)日本國神奈川縣橫浜市榮區飯島町2882 (2)日本國神奈川縣橫浜市戶塚區平戸3-42-7 (3)日本國神奈川縣橫浜市榮區飯島町2882 (4)日本國神奈川縣橫浜市榮區中野町1071-2-102 (5)日本國千葉縣茂原市東郷2142
三、申請人	姓 名 (名稱)	三井化學股份有限公司
	國 籍	日本國
	住、居所 (事務所)	日本國東京都千代田區霞が關3-2-5
	代 表 人 姓 名	佐藤彰夫

裝

訂

線

五、發明說明()

物之紙強度增進劑。

基於前述情形，本案發明人已對丙烯醯胺聚合物之聚合完成一系列的研究。由此研究現已得到一種聚合物水溶液，儘管溶液及聚合物具有前所未有的高聚合物濃度及高分子量，但仍具有低的粘度。

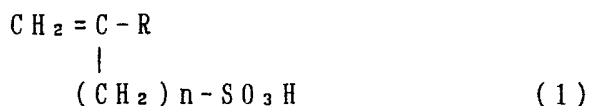
本發明在一方面提供一種丙烯醯胺聚合物，其中：(a) 重量平均分子量為 1,500,000 至 10,000,000 之間；以及 (b) 重量平均均方根分子半徑為 30-150nm 之間，而重量平均均方根分子半徑對重量平均分子量之 (b)/(a) 比值係為 0.00004 或更小者。

丙烯醯胺聚合物宜具有 (c) 數量平均分子量為 400,000 ~ 5,000,000，而重量平均分子量對數量平均分子量之 (a)/(c) 比例為 6 或更小者。

另一方面，本發明亦提供一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，其聚合物濃度為 22-60%，Brookfield 粘度 (25℃) 為 50,000 厘泊或更低，且重量平均分子量為 500,000 ~ 10,000,000 之間者。

再者，本發明亦提供一種紙強度增進劑之理想實體，它包含由下列成份聚合得到之水溶性聚合物：

- (a) 94 ~ 99.98 莫耳 % 之 (甲基) 丙烯醯胺；
- (b) 0.01 ~ 1 莫耳 % 之交聯單體，以及
- (c) 0.01 ~ 5 莫耳 % 之一種或更多種乙烯基化合物及 / 或其鹽類，該乙烯基化合物係如下式 (1) 所示者：



五、發明說明()

式中，R 代表氫原子或 C₁₋₃ 低級烷基，而 n 代表整數 1 至 4。

必要時，0.01-20 莫耳 % 之 (甲基) 丙烯醯胺 (a) 可被相同克分子量之能與交聯單體共聚合之一種或更多種乙烯基化合物及 / 或其鹽類予以取代。

在本說明書中，“丙烯醯胺聚合物”一詞係指由丙烯醯胺及 / 或甲基丙烯醯胺，或由在構成共聚物之所有單體中以丙烯醯胺及 / 或甲基丙烯醯胺為主成份之丙烯醯胺共聚物所形成的一種聚合物。然而，當作為紙強度增進劑時，丙烯醯胺聚合物中宜含有 50 莫耳 % 或更多、較理想的情形是含有 94-99.97 莫耳 %、特別是含有 94-99.98 莫耳 % 之丙烯醯胺及 / 或甲基丙烯醯胺。

在此，“重量平均分子量 (a)”一詞可由靜態光掃瞄法 (static light scattering method) 測定之。更具體地說，其值可由多角光掃瞄偵側器、再繪製 Zimm 圖等予以測得。或者，它亦可由根據 GPC-MALLS 法繪製 Debye 圖，而同時使用裝有多角雷射光掃瞄偵測器接連之凝膠滲透色層分析儀 (GC) 測定之。

再者，重量平均均方根分子半徑 (b) 係由上述之 GPC-MALLS 法測得。

通常，以下光掃瞄之基本公式，係用於依光掃瞄法測定分子量。

$$KC/R(\theta) = 1/MWP(\theta) + 2A_2c + \dots$$

式中

五、發明說明()

$R(\theta)$: 光在角度 (θ) 掃描之過量 Rayleigh 比 ;

C : 樣品濃度

M_w : 重量平均分子量 ;

A_2 : 第二維里係數 ;

K : 光學參數 ; 而

$P(\theta)$: 常態化強度分佈函數

在此, “重量平均分子量 (a) ” 一詞係指省略第二項及更高項所得之數值, 它代表第二維里係數, 如同 GPL-LALLS 法, 它係使用 GPC 及與其連接之低角雷射光掃描偵側器予以測得。

此外, “重量平均均方根分子半徑 (weight average root-mean-square molecular radius) (b) ” 一詞, 通常係以 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ 表之。

為確定聚合物之平均交聯度, 重要的是找出其重量平均分子量與其分子大小 (即均方根分子半徑等) 之間的關係。一般習知的是, 若聚合物具有相同組成及相同分子量時, 分子量大小會隨着交聯度變大而變小。因此, 當重量平均均方根分子半徑 (b) 及重量平均分子量 (a) 確定時, 其比例 $(b)/(a)$ 可作為代表平均交聯度之指數。

本發明之丙烯醯胺聚合物的重量平均分子量 (a) 及重量平均均方根分子半徑 (b) , 分別為 1,500,000~10,000,000 及 30-150nm, 而 $(b)/(a)$ 比為 0.00004 或更低。為獲得均勻的支鏈及交聯結構, 理想的重量平均分子量 (a) 及重量平均均方根分子半徑 (b) , 可分別為 2,000,000 至 8,000,000 及 40-120nm, 且理想的 $(b)/(a)$ 比可為 0.000035 或更低

88-8-6

五、發明說明()

。更理想的(b)/(a)比為0.00003或更低。

本發明之丙烯醯胺聚合物，其理想的數量平均分子量(c)介於400,000~5,000,000之間，而其重量平均分子量(a)對(c)之理想比例，此即(a)/(c)比，可為6或更低。為獲得均勻的支鏈及交聯結構，更理想的數量平均分子量(c)可為500,000~3,000,000，且更理想的(a)/(c)比為4或更低。附帶地，前述之數量平均分子量(c)代表絕對數量平均分子量，它可由GPC-MALLS法測得。重量平均分子量(a)對數量平均分子量(c)之比例，此即(a)/(c)比，顯示聚合物之分子量分佈。

在本發明之丙烯醯胺聚合物中，分子量為1,000,000或更大的分子，宜佔有40重量%或更高。為獲得均勻的支鏈及交聯結構，這些分子更理想的情形是佔50重量%或更高，尤以比重量%或更高特別理想。在此，“分子量”一詞係指由GPC-MALLS法測得之絕對分子量，亦可由GPC-MALLS法之絕對分子量的分佈線予以測定。

聚合物由前述光掃瞄法測得之各數值，如其分子量及均方根分子半徑，可利用含有1/10N硝酸鈉之1/15N磷酸鹽緩衝液(pH7)作為溶劑(或洗提劑)予以測定之。

在本發明之丙烯醯胺聚合物中，依動態光掃瞄法測得之水化直徑(hydrated diameter)宜介於50-300nm之間，而以70-300nm更為理想。依動態光掃瞄法測得之水化直徑，代表根據Einstein-Stoke方程式計算之流體動力直徑，且為在0.1%濃度、掃瞄再度為90℃及20℃，同時利

五、發明說明()

將反應槽冷卻使反應終止，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，當溶液之非揮發物含量為15%時，其Brookfield粘度(在25℃)為18,000厘泊，而當溶液之非揮發物含量為10%時，其Brookfield粘度(在25℃)為1780厘泊。由此得到之聚合物，以代號“A-1”表之。A-1依GPC-MALLS法測得之重量平均分子量(a)及重量平均均方根分子半徑(b)，分別為3,050,000及73.8nm。(b)對(a)之比為0.0000242。此外，由前述方法發現其絕對數量平均分子量(c)為1,250,000，因此得到之(a)/(c)比為2.44。再者，由分子量分佈曲線測定分子量為1,000,000及更高的重量百分比(d)時，發現它佔73.5%。水化半徑(e)亦以Coulter公司製造之N-4型次微米粒徑分析儀予以測定。結果發現為120nm。

實施例2

在反應槽內加入560克純水。在以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至80℃。

在354.1克之40%丙烯醯胺水溶液內，將1.23克之亞甲雙丙烯醯胺、0.79克之甲代烯丙基磺酸鈉、及0.9克之4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸(純度84%)混合加入且予溶解，以配製混合的單體-啟發劑溶液。

由此得到之混合的單體-啟發劑溶液，以固定速率於150分鐘內，將它滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽內部溫度維持於80℃。另一方面，混合的單體-啟發劑溶液其溫度則予維持在20℃或更低，使聚合反應不致在滴加之

88年8月6日 修正
補充

表 2

聚 合 物	粘 度 15%產品 (厘泊/25℃)	粘 度 10%產品 (厘泊/25℃)	重量平均 分子量(a) (x10,000)	重量平均均方根 分子半徑(b) (nm)	(b) ----- (a)	數量平均分 子量(c) (x10,000)	(a) ----- (b)	分子量為1,000,000 及更高之百分比 (%)	水化 直徑 (nm)
A-1	18000	1780	305	73.8	0.0000242	125	2.44	73.5	120
A-2	2170	330	339	80.2	0.0000237	88.0	3.85	74.0	170
A-3	630	170	312	72.2	0.0000231	113	2.76	71.8	240
A-4	550	150	315	77.0	0.0000244	105	3.00	66.7	170
A-5	106	38	206	61.5	0.0000299	51.3	4.02	41.4	93
C-1	30000	2820	69.4	35.2	0.0000507	32.2	2.16	18.9	37
C-2	膠凝								
C-3	15000	1400	64.9	30.1	0.0000464	27.8	2.33	18.4	28
C-4	膠凝								

“C-1”及“C-3”之水化直徑實際上無法測得，因這些聚合物以Coulter公司N-4型分析儀測定時，其掃描強度(計數)為50,000或更小。在上表中，掃描強度為50,000或更小者雖供參考，但並不可測得。

88-8.6 修正
備註

表 4

聚 合 物	粘 度 15%產品 (厘泊/25°C)	粘 度 10%產品 (厘泊/25°C)	重量平均 分子量(a) (x10,000)	重量平均均方根 分子半徑(b) (nm)	(b) ----- (a)	數量平均分 子量(c) (x10,000)	(a) ----- (b)	分子量為1,000,000 及更高之百分比 (%)	水化 直徑 (nm)
A-6	5000	960	359	94.6	0.0000264	131	2.74	74.5	140
A-7	3000	620	407	93.1	0.0000229	104	3.91	65.2	200
A-8	11000	1980	340	90.6	0.0000266	123	2.76	73.0	150
A-9	1500	340	292	75.0	0.0000257	101	2.89	65.7	140
C-5	9200	1630	84.5	38.8	0.0000459	36.9	2.29	27.8	86
C-6	膠凝								
C-7	8700	1700	91.0	49.9	0.0000548	39.0	2.33	26.9	156
C-8	膠凝								
C-9	10000	1860	121	57.1	0.0000472	41.0	2.95	33.1	65
C-10	6800	1170	90	43.0	0.0000478	35.0	2.57	26.4	78

“C-5”至“C-10”之水化直徑實際上無法測得，因這些
 聚合物以Coulter公司N4型分析儀測定時，其掃描強度
 (計數)為50,000或更小。在上表中，掃描強度為50,000
 或更小者雖供參考，但並不可測得。

五、發明說明(39)

內部溫度維持於80℃。而混合的單體-啓發劑溶液則予維持在15-25℃，必須注意在滴加前避免單體產生聚合或沉澱。無論混合的單體-啓發劑溶液是否在滴加前產生聚合，可藉着將混合溶液單獨放置2小時，再將它加入甲醇內以証實之。

滴加完畢後，令聚合反應在80℃持續進行3小時。然後將反應槽冷卻以終止反應，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，其Brookfield粘度(在25℃)為3340厘泊。由此得到之聚合物以代號“A-11”表之。“A-11”之各種物理性質依實施例10之方式予以測定。

實施例12

在反應槽內加入293克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至80℃。

在2823克之50%丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入0.31克之亞甲雙丙烯醯胺、3.18克之甲代烯丙基磺酸鈉、及0.25克之2,2'-偶氮雙-4-甲基-N-(2-羥乙基)丙醯胺，以配成混合的單體-啓發劑溶液。由此得到之溶液，以固定速率於150分鐘內，將它滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於80℃。兩混合的單體-啓發劑溶液，其溫度則予維持於15-25℃。

滴加完畢後，令聚合反應在80℃持續進行3小時。然後，將反應槽冷卻以終止反應，因而得到一種丙烯醯胺之水溶液，其Brookfield粘度(在25℃)為3700厘泊。由此得到之聚合物以代號“A-12”表之。“A-12”之各種物理

五、發明說明 (43)

施例 10 之方式予以測定。

比較實施例 13

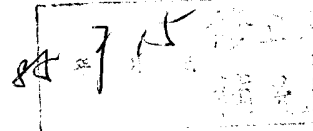
在反應槽內加入 217 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 766 克之 50% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 17.0 克之亞甲雙丙烯醯胺及 1.96 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸（純度 84%），因而得到混合的單體-啓發劑溶液。形成的溶液以固定速率於 150 分鐘內予以滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃，而混合溶液之溫度則予維持在 15-25℃。然而，在滴加期間反應混合物會變得高粘度，喪失其流動性，最後形成膠凝。膠凝聚合物以代號“C-13”表之。由於“C-13”以水進一步稀釋時既不會分散亦不溶解，故無法測定“C-13”之各種性質。

比較實施例 14

在反應槽內加入 167 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將溫度調節至 80℃。

在 831.2 克之 60% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 1.1 克之亞甲雙丙烯醯胺及 0.84 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸（純度 84%），因而得到混合的單體-啓發劑溶液。形成的溶液以固定速率於 150 分鐘內予以滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃，而混合溶液之溫度則維持於 15-25℃。然而，在滴加期間反應混合物會變得高粘度，喪失其流動性，最後形成膠凝。膠凝聚合物以代號“C-14”表之。由於“C-14”以水進一步稀釋時既不



五、發明說明(46)

實施例 16

在反應槽內加入 355 克純水。以氮氣吹入反應槽之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 263 克之 50% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 0.25 克之亞甲雙丙烯醯胺、1.49 克之甲代烯丙基磷酸鈉、15.7 克之 N,N-二甲胺基乙基甲基丙烯酸酯、及 5.2 克之衣康酸。形成之溶液以 35% HCl 調節至 pH4.2。

另配製 60 克之水溶液，而在其中溶入 0.24 克之 4,4'-偶氮雙-4-氰基戊酸(純度為 84%)。

分別將兩種溶液以固定速率於 150 分鐘內滴入反應槽。在滴加期間，將反應槽之內部溫度維持於 80℃。滴加完畢後，令聚合反應在 80℃ 持續進行 3 小時，然後，將反應槽冷卻以終止反應，因而得到一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，其 Brookfield 粘度(在 25℃)為 8950 厘泊。由於得到之聚合物以代號“A-16”表之。“A-16”之各種物理性質依實施例 10 之方式予以測定。

實施例 17

在反應槽內加入 286 克純水。以氮氣吹入燒瓶之際，將內部溫度調節至 80℃。

在 394 克之 50% 丙烯醯胺水溶液內，混合且溶入 0.46 克之亞甲雙丙烯醯胺、6.30 克之甲代烯丙基磷酸鈉、18.8 克之 N,N-二甲胺基丙基丙烯醯胺、5.94 克之衣康酸、及 5.48 克之 80% 丙烯酸。形成之溶液以 35% HCl 調節至 pH4.2。

五、發明說明(51)

應用實施例 2-3, 比較應用實施例 1-2

在 CSF 為 400ml 之 1% L-BKP 漿液內, 加入硫酸鋁, 其用量為紙漿量之 0.5%, 隨之予以攪拌 3 分鐘。此時紙漿之 pH 為 6.0。在攪拌下, 加入聚合物“A-16”之 1% 水溶液, 添加量為非揮發物基準之紙漿量的 0.5%。再持續攪拌 3 分鐘。使用由此得到之紙漿測其打漿度(JIS-P8121), 並以 TAPPI 各向同性造紙機予以造紙。由此得到之濕紙以滾筒乾燥機在 110℃ 予以乾燥 3 分鐘, 因而得到 100g/m² 基準重量之手工紙。經此乾燥後的紙, 在 20℃ 及 RH 65% 空調箱內至少進行 24 小時之水份調節, 隨之再測定耐破指數(JIS-P8112) 及內粘合強度(由粘合測試機, Kumagawa Rikikogyo 公司製造)。聚合物“A-17”、“C-15”、及“C-17”皆予用樣處理。結果示於表 8。

表 8

	聚合物	耐破指數 (kgf/cm ²)	打漿度 (ml)	內粘合強度 (kg-cm)
	未添加	3.31	415	3.12
應用實施例 2	A-16	4.21	465	5.83
應用實施例 3	A-17	4.33	460	5.76
比較應用實施例 1	C-15	3.89	430	4.14
比較應用實施例 2	C-17	3.99	440	4.23

五、發明說明 (59)

聚合反應，因而得到一種穩定的水溶性聚合物，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 7100 厘泊，pH 為 4.2。形成之聚合物依前述方法測得之絕對重量平均分子量為 1,100,000。此聚合物以代號“M”表之。

比較實施例 24

在可分離燒瓶內，加入 330 克之 40% 丙烯醯胺、20 克之 80% 丙烯酸、1 克之甲代烯丙基磷酸鈉、及 642 克之自來水，隨之調節至 pH 4.2。燒瓶以氮氣沖吹之際，將所形成之混合物的溫度提升至 50℃。然後，將過硫酸銨加入形成之混合物內，且令聚合反應進行 120 分鐘，將燒瓶冷卻以完成聚合反應，因而得到一種穩定的水溶性聚合物，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 6900 厘泊，pH 為 4.2。形成之聚合物依前述方法測得之絕對重量平均分子量為 890,000。此聚合物以代號“N”表之。

比較實施例 25

在可分離燒瓶內，加入 330 克之 40% 丙烯醯胺、12 克之 80% 丙烯酸、5 克之衣康酸、1 克之甲代烯丙基磷酸鈉、及 638 克之自來水，隨之調節至 pH 4.2。燒瓶以氮氣沖吹之際，將形成之混合物的溫度提升至 50℃。然後，將過硫酸銨加入形成之混合物內，且令聚合反應進行 120 分鐘。將燒瓶冷卻以完成聚合反應，因而得到一種穩定的水溶性聚合物，其 Brookfield 粘度（在 25℃）為 73,000 厘泊，pH 為 4.2。形成之混合物依前述方法測得之絕對重量平均分子量為 880,000。此聚合物以代號“O”表之。

五、發明說明 ()

應用實施例 4-10、比較應用實施例 3-10

在得自廢波紋纖維板且 CSF 為 420ml 之 1% 紙漿內，加入硫酸鋁，其量為佔乾重基準之紙漿重量的 1.0%，隨之予以攪拌 1 分鐘。此時，紙漿之 pH 為 5.0。附帶地，依類似方式配製一些紙漿液，但在硫酸鋁加入前的瞬間予以加入不同數量的氫氧化鈉，使 pH 分別為 5.0、6.0、及 7.0。將實施例 19 得到之紙強度增進劑加入 (A)，其量佔乾重基準之紙漿量的 0.5%，隨之再予攪拌 1 分鐘。使用 TAPPI 各向同性造紙機，將紙漿造成紙。由此得到之濕紙以滾筒乾燥機在 110℃ 予以乾燥 3 分鐘，因而得到 150g/n² 定量之手工紙。如應用實施例 4。經此乾燥後的紙，在溫度 20℃ 且相對濕度 65% 之空調箱內至少進行 24 小時之水份調節，隨之再測定耐破指數 (JIS-P8112)、環壓強度 (ring.crush, JIS-P8126)、及打漿度 (JIS-P8121)。結果示於表 9 及 10。

在應用實施例 5-10 及比較應用實施例 3-10 中，均依類似方式在類似條件下予以造成紙，唯紙強度增進劑 (A) 分別以下表所示者予以替代。再者，其耐破指數、環壓強度、及打漿度亦依與應用實施例 4 相似的方式，在類似條件下予以測定及評估。

四、中文發明摘要(發明之名稱： 丙烯醯胺聚合物及其用途)

本發明提供一種重量平均分子量(a)為1,500,000至8,000,000、重量平均均方根分子半徑(b)為30至150nm、且重量平均均方根分子半徑(b)對重量平均分子量(a)之比例(b)/(a)為0.00004甚或更小之丙烯醯胺聚合物；本發明亦提供一種丙烯醯胺聚合物之水溶液，此溶液之聚合物濃度介於22-60%之間，Brookfield粘度(在25℃)為50,000厘泊或更低，且重量平均分子量介於500,000~10,000,000之間者。彼等可作為紙強度增進劑。

英文發明摘要(發明之名稱： ACRYLAMIDE POLYMERS AND USE THEREOF)

Provided by this invention are an acrylamide polymer which has a weight-average molecular weight (a) of from 1,500,000 to 80,000,000 and a weight-average root-mean-square molecular radius (b) of from 30 to 150nm, the ratio (b)/(a) of the weight average root-mean-square molecular radius (b) to the weight-average molecular weight (a) being 0.00004 or smaller; and an aqueous solution of an acrylamide polymer which solution has a polymer concentration ranging from 22 to 60%, a Brookfield viscosity at 25°C of 50,000 cps or smaller and a weight-average molecular weight of from 500,000 to 10,000,000. The are useful as paper strength agents.

(請先閱讀背面之注意事項再為本頁各欄)

裝

訂

線

第 83112080 號 專 利 申 請 案

民 國 88 年 8 月 6 日 呈

修 正 申 請 專 利 範 圍

1. 一種丙烯醯胺聚合物，它係由下式(1)之一或多
種化合物或其鹽聚合所得；



(式中，R 代表氫原子或低級烷基，n 代表 1~8 之整數)，

該聚合物具有 (a) 重量平均分子量 1,500,000~5,000,000
及 (b) 重量平均均方根分子半徑 30~150nm，且重量平均
均方根分子半徑與重量平均分子量之比 (b)/(a) 係 0.00004
以下者。

2. 如申請專利範圍第 1 項之丙烯醯胺聚合物，其中
該聚合物具有 (c) 數量平均分子量 400,000~3,000,000，
且重量平均分子量與數量平均分子量之比 (a)/(c) 係 6 以
下。

3. 如申請專利範圍第 2 項之丙烯醯胺聚合物，其中
該聚合物含有 40 重量%以上之一種分子量 1,000,000 以
上之聚合物。

4. 如申請專利範圍第 1 項之丙烯醯胺聚合物，其中
該聚合物為 10 重量%水溶液型態時，具有 Brookfield 粘
度 (在 25℃) 為 20~10,000 厘泊，而 15 重量%水溶液型