

448223

申請日期	86.07.09
案 號	86109696
類 別	C09J 109/20

A4
C4
中文說明書修正頁(88年9月) 88.9.10

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	一種紙張塗料組合物用之蛋白黏著劑組合物及製備方法
	英 文	A PROTEIN ADHESIVE COMPOSITION FOR USE IN A PAPER COATING COMPOSITION AND A PREPARATION PROCESS THEREOF
二、發明 創作人	姓 名	1.湯瑪斯 勒 克瑞斯基 2.勞倫斯 姆 史卡西亞費洛
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1.美國伊利諾州葛拉提市法蘭克林大道 3309 號 2.美國密蘇里州聖路易市安東尼提山路 9634 號
	姓 名 (名稱)	美商蛋白質科技國際公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國密蘇里州聖路易市棋盤廣場
	代 表 人 姓 名	賴瑞.傑.郝瑞特

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線

448223

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

美 國 (地區) 申請專利，申請日期：1996.10.25 案號：08/739,110，有 無主張優先權

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

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

本發明係有關於一種作為紙張塗料組合物之粘著聯結劑使用之蛋白質粘著聯結劑及一種形成蛋白質粘著聯結劑之方法。

含顏料之紙張塗料可提供紙張所要之最後整理，光澤及平滑度。含顏料之紙張塗料一般是顏料與粘著劑之含水混合物，其可施塗於紙張。塗料中的顏料會填滿紙張表面的不平處，而產生平整均一吸收表面，以供印刷。粘著劑之作用在於將顏料粒子相互聯結或與紙張表面聯結。

蛋白質物質是眾所共知用於含顏料之塗料為粘著聯結劑。常用作為粘著聯結劑之蛋白質物質包括酪蛋白，大豆蛋白質物質包括大豆蛋白質離析物，大豆濃縮物，大豆細粉及大豆粗粉，及玉米蛋白質物質包括玉米谷朊粗粉及玉米朊。

蛋白質物質常經改質以增強蛋白質物質作為粘著聯結劑之有效性。蛋白質物質可予以水解而提高蛋白質物質在含水塗料溶液中之溶解度並降低溶液之粘度。蛋白質物質也可以化學方法或酵素方法加以改質。例如，蛋白質物質可予以化學或酵素水解，醃化；氧化，及／或還原以提高蛋白質物質之溶解度，降低蛋白質溶液之粘度，提高蛋白質可併入塗料組合物之量，提高蛋白質物質粘著劑之穩定度，提高塗覆塗料組合物之紙張之白度，亮度及光澤及提高塗覆塗料組合物之紙張之油墨接受性。

含蛋白質物質粘著聯結劑之塗料組合物係藉由將蛋白質

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(2)

物質分散於水，再將顏料，一般為細碎礦物物質如碳酸鈣，二氧化鈦，白色顏料，粘土及類似物，加至蛋白質物質水溶液中而形成。蛋白質物質通常不會高度溶於中性pH之水中，即使經過改質時也如此，故須在添加顏料之前加入分散劑以幫助蛋白質溶劑化。

用以使用蛋白質物質增溶於水之分散劑一般為鹼性試劑，其會提升蛋白質物質漿體之pH，因而使蛋白質更可溶於溶液中。傳統上，所用的鹼性試劑相當重要。含單價陽離子之鹼性試劑(下稱單價鹼性試劑)，最普遍的氫氧化鈉，氫氧化銨及氨，都是作為分散劑，因為含二價陽離子之鹼性試劑(下稱二價鹼性試劑)產生的二價陽離子常會誘使乾燥大豆蛋白質物質，玉米蛋白質物質及各種改質之蛋白質物質形成蛋白質凝膠而不利於均一紙張塗料組合物之形成。改質之蛋白質物質特別容易形成二價陽離子誘發之凝膠。再者，二價鹼性試劑之二價陽離子會使顏料在蛋白質粘著紙張塗料組合物，已改質蛋白組合物中絮凝，造成紙張塗料提供不平整的塗層。

然而卻需使用二價鹼性試劑，特別是鹼土族氫氧化物及鹼土族氧化物作為蛋白質粘著劑之分散劑。二價鹼性試劑，較佳鹼土族鹼性試劑，特別是氫氧化物，可加至並和乾蛋白質粘著物質共貯存，不像單價鹼性試劑更會吸濕。合併之蛋白質粘著物質及二價鹼性試劑只須將產物放入水中並加入顏料，不必添加分散劑即可使用。再者，有些二價鹼性試劑，如石灰及熟石灰，都相當便宜並可用作為低價

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(3)

分散劑。

美國專利第1,955,375號(頒予Cone及Brown)及美國專利第2,233,439號(頒予Wahlforss及Satosky)教知形成一種可分散於石灰的蛋白質物質之方法。將蛋白質部份溶解於石灰水溶液，其中一部份蛋白質物質形成凝膠。再將凝膠與可溶蛋白質分離，並用酸使可溶蛋白質沉澱，即得可溶於灰的石蛋白質物質。至少約33%之蛋白質物質，有時超過50%之蛋白質物質會形成凝膠而消失，故需要一種更有效的方法將蛋白質粘著劑用之蛋白質物質分散於二價鹼性試劑中。

因此，本發明之一目的為提供一種紙張塗料組合物用之蛋白質粘著劑，其含有含二價陽離子之分散劑(下稱二價分散劑)，較佳為鹼土族氫氧化物或鹼土族氧化物，其會使蛋白質物質分散於含水溶液而不形成二價離子誘發之凝膠，不失去大量蛋白質且不會使加至分散蛋白質粘著劑溶液中的顏料絮凝。

本發明之另一目的為提供一種以二價分散劑，較佳鹼土族氧化物或鹼土族氫氧化物，形成蛋白質粘著劑水溶液之方法，此法不會形成二價陽離子誘發之蛋白質凝膠，不會失去大量蛋白質，也不會使加至蛋白質粘著劑溶液中的顏料絮凝。

發明概述

提供一種蛋白質粘著劑作為紙張塗料組合物之粘著聯結劑使用。該蛋白質粘著劑含有蛋白質物質，二價分散劑，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(4)

較佳為鹼土族氧化物或鹼土族氫氧化物，及陽離子聯結劑。蛋白質物質可有效作為粘著聯結劑使用。分散劑和蛋白質物質係以能有效充分調整蛋白質物質水溶液pH以蛋白質實質增溶之量混合。陽離子聯結劑與蛋白質物質及分散劑係以能有效抑制陽離子誘發蛋白質凝膠在含蛋白質粘著劑之水溶液中形成之量混合。

也提供一種使用二價分散劑，較佳為鹼土族氧化物或鹼土族氫氧化物，形成紙張塗料用蛋白質粘著劑之方法。並提供蛋白質物質，二價分散劑，較佳為鹼土族氧化物或鹼土族氫氧化物，及陽離子聯結劑。蛋白質物質適於作為紙張塗料組合物之粘著聯結劑使用。分散劑的供應量應能有效充份調整含蛋白質物質之水溶液pH以使蛋白質物質實質增溶於溶液中。陽離子分散劑的供應量應能有效抑制陽離子誘發之蛋白質凝膠在含蛋白質物質及分散劑之水溶液中形成。蛋白質物質，分散劑及陽離子聯結劑係經混合而成蛋白質粘著劑。蛋白質物質、分散劑及陽離子聯結劑可乾摻合或可於水中混合。

蛋白質粘著劑組合物及方法中之陽離子聯結劑可用以藉由清除或分散劑，蛋白質物質及陽離子聯結劑之水溶液中分散劑所釋出之二價陽離子多價螯合而抑制二價陽離子誘發之凝膠形成。因此，二價陽離子在溶液中的存在濃度不得高到會和蛋白質物質相互作用而引起蛋白質物質膠凝。陽離子聯結劑較佳為會與二價陽離子多價螯合之螯合劑或會與二價陽離子形成鹽之成鹽劑，其不溶於或僅稍溶於鹼

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(5)

性溶液。

陽離子聯結劑也會抑制紙張塗料中二價陽離子誘發之顏料絮凝。分散劑釋出之二價陽離子與顏料相互作用所引起的顏料絮凝係受陽離子聯結劑之二價陽離子清除或多價螯合活性所抑制。

較佳具體例之說明

本發明之蛋白質粘著劑含有蛋白質物質，用以分散蛋白質於含水介質中之分散劑，及聯結分散劑離解釋出在含水介質中之陽離子之陽離子聯結劑，而因此抑制陽離子誘發蛋白質凝膠之形成。蛋白質粘著劑可由這些組份乾摻合，或由這些組份混合於含水介質中而形成。

可用於本發明蛋白質粘著劑之蛋白質物質為自酪朊，大豆蛋白質，玉米蛋白質，麥蛋白質及豌豆蛋白質所選出之蛋白質物質。

酪朊係由脫脂牛乳之凝乳凝結而製備。酪朊係藉酸凝結，自然發酸或凝乳凝結而凝結。為實現酪朊之酸凝結，將適當的酸，較佳為鹽酸，加至牛乳中以降低牛乳之pH至約酪朊之等電點，較佳至pH約至4至約5，最佳至pH約4.6至約4.8。為實現天然發酸凝結，將牛乳放在罈中發酵，使乳酸形成。牛乳發酵一段充足之時間，讓形成之乳酸使牛乳中的大部份酪朊凝結。為實現以凝乳凝結酪朊，將足夠的凝乳加至牛乳中以使牛乳中的大部份酪朊沉澱。酸凝結，天然發酸及凝乳沉澱之酪朊市面上可自許多製造商或供應商購得。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

44848223

A7
B7

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

五、發明說明(6)

可用於形成本發明蛋白質粘著塗料組合物之大豆蛋白質為大豆粉，大豆濃縮物及其最佳大豆蛋白質離析物。大豆粉，大豆濃縮物及大豆蛋白質離析物係由大豆原料形成，此大豆原料可為大豆或大豆衍生物。大豆原料較佳為大豆餅。大豆屑，大豆粗粉，大豆碎片或這些物質之混合物。大豆餅，屑，粗粉或碎片可根據本技藝習用之程序自大豆形成，其中大豆餅及大豆屑係藉壓力或萃取大豆中一部份油而形成，大豆碎片則藉裂解，加熱及碎裂大豆並藉溶劑萃取使大豆油含量降低而形成，而大豆粗粉則係藉研磨大豆餅，屑或碎片而形成。

大豆粉一詞，如此處用所用，係指粉碎形態之脫脂大豆物質，較佳含1%以下油，由其粒子大小可通過100目(美國標準)篩網之粒子所構成。大豆餅、屑、碎片、粗粉或這些物質之混合物都係使用習用大豆研磨方法磨成大豆粉。大豆粉之大豆蛋白質含量約40%至約60%，粉中其餘物質為蛋白質粘著紙張塗料中的惰性物質。大豆粉較佳為非常細碎，最佳為留在300目(美國標準)篩網上的粉少於約1%，以使紙張塗層中惰性物質發斑之現象減至最少。

大豆濃縮物一詞，如此處所用，係指含約60%至約80%大豆蛋白質之大豆蛋白質物質。大豆濃縮物較佳係由市售已藉溶劑萃取除去油之脫脂大豆碎片物質形成。大豆濃縮物係藉大豆碎片物質以pH在約大豆蛋白質等電點，較佳在pH約4至5，最佳在pH約4.4至約4.6之含水溶劑洗滌而製成。等電點洗滌會將大量的水溶性碳水化合物及其他水溶性

訂
給

五、發明說明(7)

組份自碎片除去，但只將很少量的蛋白質除去而形成大豆濃縮物。大豆濃縮物在等點洗滌之後即予以乾燥。

大豆蛋白質離析物一詞，如此處所用，係指含約80%或更多蛋白質含量，較佳約90%或更多蛋白質含量，最佳約95%或更多蛋白質含量之大豆蛋白質物質。大豆蛋白質離析物較佳係由市售已藉溶劑萃取除去油之脫脂大豆碎片物質形成。大豆碎片物質係以鹼性水溶液，一般為具pH約6至約10之氫氧化鈣或氫氧化鈉溶液萃取，以形成含大豆碎片物質之蛋白質及水溶性組份之萃取物，而與碎片之不溶性纖維及纖維素物質分離。然後用酸處理萃取物以降低萃取物之pH至約蛋白質之等電點，較佳至pH約4至約5，最佳至pH約4.4至約4.6，藉以使蛋白質沉澱。然後將蛋白質自萃取物分離並使用習知分離及乾燥方法予以乾燥以形成大豆蛋白質離析物。

大豆粉，大豆濃縮物及大豆蛋白質離析物市面上可自大豆產物之製造商購得。例如，大豆蛋白質離析物可自Protein Technologies International 公司 (PTI, Checkerboard Square, St. Louis MO 63164)購得。

可用於本發明之蛋白質粘著劑之玉米蛋白質物質包括玉米穀蛋白粗粉，最佳玉米蛋白質。玉米穀蛋白粗粉係自習用玉米精煉方法獲得，且可自市面上購得。玉米穀蛋白粗粉含有約50%至約60%玉米蛋白質及約40%至約50%澱粉。玉米蛋白質市售的是純化玉米蛋白質，其係用稀醇、較佳稀異丙醇萃取玉米穀蛋白粗粉而製成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂

五、發明說明（⁸）

用於本發明蛋白質粘著劑之蛋白質物質，特別是大豆蛋白質物質或玉米蛋白質物質，較佳予以改質以增強蛋白質物質作為蛋白質粘著劑之特徵。改質係本技藝已知用以改進蛋白質物質作為紙張塗料蛋白質粘著劑之有用性或特徵之改質，包括，但不限於，蛋白質物質之變性及水解，醃化，還原及氧化。

蛋白質物質可予變性及水解以降低含蛋白質物質作為聯結劑之塗料組合物之粘度，提高蛋白質物質分散於弱鹼性溶液時之粘著強度及進一步降低蛋白質物質對熱之敏感性。蛋白質物質之化學變色及水解已為本技藝所知且一般包含以一種或多種鹼性試劑之水溶液，在控制之pH及溫度下處理一段足夠的時間使蛋白質物質變性及水解至所要程度。蛋白質物質化學變性及水解以供作為蛋白質粘著劑所用之典型條件為：pH約11至約13；溫度約50°C至約80°C；及時間約15分至約3小時，而蛋白質物質之變性及水解在高pH及溫度條件下發生得較快。

蛋白質物質之水解也可以能使蛋白質水解之酵素處理蛋白質物質而實現。許多酵素已為本技藝所知會使蛋白質物質水解，包括，但不限於，真菌蛋白酵素，果膠酵素，乳糖酵素及胰凝乳蛋白酵素。酵素水解係藉添加足量之酵素至蛋白質物質之水分散液中，酵素之量一般為蛋白質物質重量之約0.1%至約10%，並於溫度一般為約5°C至約75°C及pH一般為約3至9下處理酵素及蛋白質分散液而實行；酵素在該pH下具有長時間活性足以使蛋白質物質水解。在水

五、發明說明(9)

解充份發生後，即藉加熱使酵素失去活性，並藉調整溶液之pH至約蛋白質物質之等電點使蛋白質物質自溶液沉澱。

本發明蛋白質粘著劑紙張塗料組合物之蛋白質物質可予醯化以降低蛋白質粘著塗料組合物之粘度，提高蛋白質物質可分散於塗料組合物中之量，提高蛋白質物質之粘著性，提高蛋白質物質在塗料組合物中之可分散性及控制典型塗料中之蛋白質-顏料相互作用。蛋白質物質醯化成顏料紙張塗料組合物之蛋白質粘著劑已為本技藝所知，例如，美國專利第2,862,918及2,932,589號(頒予Meyer等人)(併於此以供參考)，即提供水解或部分水解蛋白質物質之醯化方法，及美國專利第4,474,694號(頒予Coco等人)(併於此以供參考)即提供一種醯化實質未水解蛋白質物質之方法。較佳用於醯化蛋白質物質以供用於紙張塗料組合物之醯化劑為羧酸酐，更佳為二羧酸酐，最佳為苯二酸酐、琥珀酸酐或馬來酸酐，彼等一般係以蛋白質物質重量之約5%至約10%之量加至蛋白質物質之溶液中。蛋白質物質可於較佳具pH約8以上，最佳具pH約9至約10.5之鹼性溶液中，在室溫以上但約95°C以下，更佳約65°C之溫度下醯化。蛋白質物質可於醯化pH及溫度條件下以醯化劑處理一段充份的時間以實質醯化蛋白質物質，之後以適當酸性試劑降低溶液之pH至約蛋白質物質等電點使蛋白質物質自醯化溶液中沉澱。

在較佳具體例中，根據本發明形成之蛋白質粘著紙張塗料組合物之蛋白質物質，係在醯化前以還原處理，如美國

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明（¹⁰）

專利第4,474,694(頒予Coco)所述。還原劑，較佳為巰基醋酸，巰基醋酸銨、亞硫酸鈉或二氧化硫，會將蛋白質物質之二硫化物鍵切斷而使蛋白質物質展開並提供更多可供醃化之蛋白質位置。雖然可可(Coco)等人描述了還原未水解或最少量水解之蛋白質物質，但本發明蛋白質粘著劑所用之蛋白質物質可為經水解，再還原及醃化之改質蛋白質物質。本發明蛋白質粘著紙張塗料組合物之蛋白質也可加以氧化。氧化會增加含氧化蛋白質粘著劑之紙張塗料之適用期並會改進紙張塗料組合物之顏色。蛋白質物質氧化以作為紙張塗料組合物之蛋白質粘著劑一事已為吾人所知，例如，美國專利第2,246,466號(頒予Julian及Malter)(併於此以供參考)即教知蛋白質物質之氧化以供用作為蛋白質粘著劑，及美國專利第4,961,788號(頒予Krinaki等人)(併於此以供參考)教知羧酸化蛋白質物質氧化而形成蛋白質粘著劑。用以氧化蛋白質物質之氧化劑包括習用氧化劑如過氧化氫，過氧化鈉及臭氧。較佳有蛋白質重量之約3%至約25%之過氧化氫在能有效氧化蛋白質物質之pH及溫度下及時間內加至蛋白質物質之鹼性溶液中。

如有需要，蛋白質物質可作其他改質，且本發明之蛋白質粘著劑並不限於經水解、變性、醃化、還原及氧化改質之蛋白質物質，及非改質之蛋白質物質。

蛋白質粘著劑之分散劑係一種鹼性試劑，在放入溶液中時，會離解成二價陽離子及一個或多個陰離子。分散劑較佳為鹼土族氧化物或鹼土族氫氧化物，最佳為氧化鈣(石灰)

五、發明說明 (11)

或氫氧化鈣(熟石灰)。

分散劑在蛋白質粘著劑中之存在量為能充份提升含蛋白質物質之水溶液之pH以實質使蛋白質物質增溶於溶液內。分散劑較佳在蛋白質粘著劑中之存在量為蛋白質粘著劑重量之約1%至約20%、較佳為蛋白質粘著劑重量之約1%至約10%，最佳為蛋白質粘著劑之約2%至約8%。分散劑較佳會將具有中性pH，其中分散蛋白質物質之水之pH提升至pH至約6.0以上，較佳約pH8.5以上，最佳約pH10.0以上。

蛋白質粘著劑之陽離子聯結劑是一種可在鹼性水溶液中使二價陽離子絡合或沉澱之化合物。陽離子聯結劑會與分散劑在含水蛋白質粘著劑中離解所產生的游離二價陽離子形成不溶或僅稍可溶鹽，或絡合。若有需要，陽離子聯結劑可為一種或多種絡合劑與一種或多種成鹽劑之混合物。在較佳具體例中，陽離子聯結劑會和鹼土族陽離子，最佳鈣離子，形成不溶或僅稍可溶鹽，或螯合。

陽離子聯結劑可為螯合劑，其可與分散劑在蛋白質粘著劑水溶中離解所產生的二價離子絡合。螯合劑必須能溶于蛋白質物質及分散劑之鹼性溶液中。用作為陽離子聯結劑使用之較佳螯合劑包括乙二胺四醋酸(EDTA)、EDTA鹼鹽，較佳EDTA鈉及鉀鹽，最佳EDTA四鈉鹽，檸檬酸及其鹼性鹽，較佳檸檬酸鈉，鹼性磷酸鹽如磷酸三鈉及磷酸三鉀，及鹼性多磷酸鹽加六偏磷酸鈉及六偏磷酸鉀。特佳螯合劑包括EDTA四鈉鹽及磷酸三鈉。

陽離子聯結劑也可為成鹽劑，其可在含水鹼性介質中與

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (12)

分散劑在蛋白質粘著劑水溶中離解所產生的二價陽離子形成不溶或稍可溶鹽。成鹽劑較佳為鹼金屬鹽，其會離解成鹼陽離子及與分散劑產生之二價陽離子形成鹽之陰離子。適當成鹽陽離子聯結劑包括，但不限於，碳酸鈉；碳酸氫鈉；矽酸鈉；磷酸鹽，較佳磷酸三鈉，磷酸三鉀，磷酸二鈉，磷酸二鉀，磷酸鈉及磷酸鉀；磷酸；碳酸鉀及碳酸氫鉀。成鹽劑最佳為鹼金屬碳酸鹽，如碳酸鈉或碳酸鉀，其會與氫氧化鈣或氧化鈣分散劑之鈣離子形成碳酸鈣鹽。

陽離子聯結劑在蛋白質粘著劑中之量應能降低溶液中可和蛋白質物質形成凝膠之二價陽離子之濃度，而有效抑制二價陽離子誘發之蛋白質凝膠在含蛋白質粘著劑之蛋白質物質及分散劑之水溶液中形成。特定紙張塗覆用途之紙張塗料組合物中可接受之凝膠之量將決定該用途用蛋白質粘著劑所需最小量之陽離子聯結劑。可接受140目凝膠水準，以下將作更詳細說明，可為50毫升凝膠／100克乾蛋白質粘著劑，或更高，雖然較佳140目凝膠水準為約3毫升凝膠／100克乾蛋白質粘著劑，最佳約1毫升凝膠／100克乾蛋白質粘著劑。所需陽離子聯結劑之量也視選擇用來聯結陽離子之藥劑而定，因為有些陽離子聯結劑較其他陽離子聯結劑更有效。一般而言，陽離子聯結劑，以個別化合物或化合物之混合物，存在於蛋白質粘著劑組合物之量為乾蛋白質粘著劑組合物重量之約0.5%至約20%，最佳存在量乾蛋白質粘著劑組合物之約4%至約10%。

本發明蛋白質粘著劑係由蛋白質物質，分散劑及陽離子

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (13)

聯結劑藉乾摻合或在含水溶液中混合而形成。分散劑，陽離子聯結劑或兩者可和蛋白質物質乾摻合，使用摻合乾粒狀或粉狀物質之習用設備，如螺條或轉動乾粉摻合機。不和蛋白質物質乾摻合之蛋白質粘著劑之任何組份係接著加至蛋白質物質之水漿體中以形成蛋白質粘著劑溶液。

蛋白質粘著劑溶液係以蛋白質粘著劑，由蛋白質粘著劑組份之乾摻合物或由各組份個別加至水溶液中而形成，俾可由蛋白質粘著劑溶液及紙張塗覆顏料形成紙張塗料組合物。紙張塗料組合物可由紙張塗覆顏料加至根據本發明形成之蛋白質粘著劑溶液，由本發明之乾摻合蛋白質粘著劑加至含顏料之水溶液中，或由蛋白質粘著劑中之水溶液和含顏料之水漿體混合而形成。蛋白質粘著劑溶液較佳在和顏料混合前先行製備，俾蛋白質物質可更容易分散於水溶液中。

蛋白質粘著劑溶液可由蛋白質物質，分散劑及陽離子聯結劑加至可包括紙張塗覆顏料之水溶液中，並於足以使蛋白質物質增溶之溫度下及時間內對溶液施以機械剪力。蛋白質粘著劑較佳係加至溶液中，俾蛋白質粘著劑溶液含有高達約40%之蛋白質粘著劑(以蛋白質粘著劑溶液之重量為準)，更佳約10%至約30%，最佳約15%至約20%。雖然在許多不同條件下，蛋白質物質可增溶於蛋白質粘著劑溶液中，但溶液較佳在溫度約20°C至約90°C，最佳約45°C至約65°C下攪拌約5分鐘至約60分鐘以使蛋白質物質增溶。機械剪力係以混合溶液之任何習用裝置，如攪拌槽，施加於溶液

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (14)

。蛋白質粘著劑溶液之pH較佳為至少約pH6.0，更佳為至少約pH8.5，最佳為約pH8.5至約pH11.5。

和本發明蛋白質粘著劑共用形成顏料紙張塗料組合物之顏料可為用以形成此等紙張塗料組合物之任何習用顏料。可和本發明蛋白質粘著劑共用之常用顏料包括碳酸鈣，白色顏料，二氧化鈦及粘土。紙張塗料組合物係由顏料和蛋白質粘著劑充份混合，致顏料均勻分佈於整體蛋白質粘著劑溶液中而形成。除降低陽離子誘發之蛋白質凝膠之量外，陽離子聯結劑也會因降低紙張塗料組合物中游離二價陽離子之濃度而抑制二價陽離子誘發之顏料絮凝。

以下實例將代表本發明特定但非限制性具體例。

在以下實例中，根據本發明形成之蛋白質粘著劑水溶液之140目凝膠，325目凝膠，及粘度均予測量。140目凝膠及325目凝膠值表示蛋白質粘著劑水溶液中形成之凝膠之量。蛋白質粘著劑溶液之較佳140目凝膠水準為3毫升/100克乾蛋白質粘著劑，或更少，而最佳140目凝膠水準為1毫升/100克乾蛋白質粘著劑，或更少。

140目凝膠及325目凝膠水準之測量，係將500克之蛋白質粘著劑溶液倒入通過140目篩網(美國標準)，再通過325目篩網(美國標準)，並搜集不能通過該兩個別篩網之凝膠。將每一篩網獲得之凝膠放在有凝膠測量刻度之個別圓錐形離心管中。將收集的凝膠以約1800 rpm離心分離約10分鐘，並從杯上之刻度，測量離心管中凝膠之量。將讀數正常化以提供100克乾蛋白質粘著劑之測量值。

五、發明說明 (15)

每一蛋白質粘著劑之粘度，單位厘泊，係使用布魯克菲 (Brookfield) LVT 粘度計 (可自布魯克菲工程實驗室公司，Stoughton, Mass.，購得) 在 60rpm 及 25°C 下測量。

實例 1

製備藉還原，部份水解及醃化作用改質之大豆蛋白質離析物，以提供本發明蛋白質粘著劑用之蛋白質物質。以具 pH 約 10-11 之鹼性水溶液，較佳氫氧化鈣或氫氧化鈉和水之水溶液萃取脫脂大豆碎片或粉，以自不溶纖維萃出蛋白質和碳水化合物。將約 0.5% 至約 1% (以蛋白質物質之重量計) 之巰基酸銨加至萃出物中以還原蛋白質。在加入巰基醋酸銨後，即將萃出物攪拌約 2 至 3 分鐘使還原進行。

還原之後，將蛋白質物質重量之 9% 之巰基醋酸銨加至萃出物中，並將萃出物加熱至約 60°C 至 65°C 約 30 分鐘以使蛋白質溶液中之蛋白質水解。水解之後，將約 6% 至約 7% (以蛋白質物質之重量計) 之苯二酸酐加入以使蛋白質物質醃化。蛋白質之醃化係在 60°C 至約 65°C 進行約 30 分鐘。醃化之後，以硫酸將溶液酸化至約蛋白質物質之等電點，約 pH 4，使改質之蛋白質物質沉澱。藉離心分離，將沉澱之改質蛋白質物質濃縮，並予以烘乾。

以改質之蛋白質物質作成二個基準蛋白質粘著劑樣本。一個基準樣本係由 68 克改質之蛋白質物質分散於 pH 約 10 之氫氧化鈣水溶液中形成總重約 500 克之溶液而形成。將氫氧化鈉蛋白質溶液加以攪拌並加熱至約 60°C 約 30 分鐘，以使蛋白質分散於溶液中，然後再於冰浴中冷卻至約 25°C。第

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (16)

二基準蛋白質粘著劑樣本則係由68克改質蛋白質物質和2.85克氫氧化鈣乾摻合，並將水加至乾摻合之蛋白質／氫氧化鈣中至總溶液重量為約500克及pH為約10而形成。將氫氧化鈣蛋白質溶液攪拌並在約60°C下加熱約30分鐘，以使蛋白質分散於溶液中，然後再於冰浴中冷卻。

氫氧化鈉基準樣本形成具所要140目凝膠，325目凝膠及粘度特徵之分散良好之蛋白質粘著劑。氫氧化鈣基準樣本則形成具過量凝膠水準之蛋白質粘著劑。根據本發明形成之若干蛋白質粘著劑即對該兩個基準測量以測定用於紙張塗覆用途之蛋白質粘著劑之適用性。

根據本發明作成七個蛋白質粘著劑樣本。每一樣本都由68克改質蛋白質物質，2.85克氫氧化鈣及特選陽離子聯結劑一起乾摻合而作成。樣本中之陽離子聯結劑分別為：4.1克碳酸鈉 (Na_2CO_3)；5.5克碳酸鉀 (K_2CO_3)；16克EDTA:4Na；5克矽酸鈉 (Na_2SiO_3)；6克磷酸三鈉 (TSP)；3.4克碳酸鈉及1.1克磷酸三鈉 ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{TSP}$)及6克磷酸三鈉與2.8克EDTA:4Na (TSP/EDTA:4Na)。將水加至每一蛋白質粘著劑樣本中以分別形成總重量500克之蛋白質粘著劑溶液。將每一蛋白質粘著劑樣本溶液在約60°C下加熱約30分鐘，以使蛋白質分散於溶液中，再在冰浴中將溶液冷卻至約25°C。

如以上所述測量基準蛋白質粘著劑樣本及根據本發明形成之蛋白質粘著劑樣本之140目凝膠，325目凝膠及粘度。結果列示於表1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (17)

表 1

樣本	140 目凝膠 (ml/100g)	325 目凝膠 (ml/100g)	粘度 60rpm 25 °C(cps)
基準 1 分散劑 NaOH	0.6	0.6	64
基準 2 分散劑 Ca(OH) ₂	71.0	14.0	635
Na ₂ CO ₃ 分散劑 Ca(OH) ₂	1.1	0.9	78
K ₂ CO ₃ 分散劑 Ca(OH) ₂	0.8	0.8	79
EDTA:4Na 分散劑 Ca(OH) ₂	0.5	0.7	177
Na ₂ SiO ₃ 分散劑 Ca(OH) ₂	2.0	1.5	174
TSP 分散劑 Ca(OH) ₂	1.6	1.2	127
Na ₂ CO ₃ /TSP 分散劑 Ca(OH) ₂	0.6	0.7	93
TSP/EDTA:4Na 分散劑 Ca(OH) ₂	0.9	0.7	135

含有氫氧化鈣分散劑及陽離子聯結劑之每一蛋白質粘著劑樣本，與僅含有氫氧化鈣分散劑之基準蛋白質粘著劑相比，都具有明顯降低之凝膠水準，且與含氫氧化鈉及分散劑之基準蛋白質粘著劑相比毫不遜色。全部的氫氧化鈣／陽離子聯結劑蛋白質粘著劑都具有140目凝膠水準低於較佳最凝膠界限3.0毫升／100克乾蛋白質粘著劑，而若干較佳蛋白質粘著劑則具有140目凝膠水準低於1.0毫升／100克

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

訂

五、發明說明 (18)

乾蛋白質粘著劑。

實例2

製作三個不同改質之大豆蛋白質物質並測試在根據本發明形成之蛋白質粘著劑組合物中之140目凝膠水準，325目凝膠水準及粘度，其中分散劑為氫氧化鈣而陽離子聯結劑為碳酸鈉與磷酸三鈉之混合物。第一個蛋白質物質係以上實例1所述形成之還原，部份水解及醃化之蛋白質物質。第二個蛋白質物質係以與第一個蛋白質物質相同之方式形成之還原，未水解，醃化之蛋白質物質，但此第二蛋白質物質未經水解。第三個蛋白質物質則係只經水解改質之蛋白質離析物。此第三個蛋白質物質係以pH約11至約12.5之鹼性水溶液之脫脂大豆碎片萃取蛋白質物質而形式。將萃出物加熱至約60°C-65°C約90分鐘，以使蛋白質物質完全水解，而水解之蛋白質物質則藉硫酸酸化萃出物至約pH4而沉澱。

基準蛋白質粘著劑樣本係以三個改質蛋白質物質作成。第一基準樣本(基準樣本1)係由68克第一蛋白質物質與2.9克氫氧化鈣乾摻合而形成。第二及第三基準樣本(基準樣本2及基準樣本3)係分別由68克之第二及第三蛋白質物質分別與3克氫氧化鈣乾摻合而形成。將水加至每一乾摻合蛋白質粘著劑基準樣本以形成總重500克之溶液。將每一基準樣本加熱至約60°C約30分鐘以使蛋白質物質分散於樣本溶液中，並於冰浴中冷卻至約25°C。

以三個改質蛋白質物質之每一個作成本發明之蛋白質粘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(19)

著劑樣本。對於應於基準樣本1之樣本係由68克第一蛋白質物質，2.9克氫氧化鈣，4.1克碳酸鈉及1.3克磷酸三鈉乾摻合，再將水加至乾摻合物中至總樣本重量為500克而形成(樣本1)。分別對應於基準樣本2及3之其他兩個樣本則係由68克第二及第三蛋白質分別與4.3克氫氧化鈣，4.3克碳酸鈉及1.4克磷酸三鈉乾摻合，再將水加至每一樣本之乾摻合物中至總樣本重量為500克而形成(分別為樣本2及樣本3)。將樣本加熱至約60°C約60分鐘以使蛋白質物質分散於每一樣本溶液中，再於冰浴中冷卻至約25°C。

測量並比較基準樣本1-3以及對應樣本1-3之140目凝膠，325目凝膠及粘度。

表 2

樣本	140目凝膠 (ml/100g)	325目凝膠 (ml/100g)	粘度 60rpm 25°C(cps)
基準樣本1 分散劑	71.0	14.0	635
樣本1 分散劑	0.9	0.9	85
基準樣本2 分散劑	過量	52.0	36-蛋白質不溶解
樣本2 分散劑	18.0	15.0	4840
基準樣本3 分散劑	45.0	7.0	499
樣本3 分散劑	1.6	1.4	58

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(20)

包含本發明陽離子聯結劑之每一蛋白質粘著劑，不論該粘著劑之蛋白質如何改質，其凝膠水準都比含類似改質而無陽離子聯結劑之蛋白質物質(基準樣本1-3)為低，當個別蛋白質粘著劑和氫氧化鈣分散於水中時。

實例3

測定根據本發明形成之蛋白質粘著劑在約pH8.5, 10及11.5之有效性。如以上實例1所述製作改質之蛋白質物質。三個基準蛋白質粘著劑樣本係由三個68克蛋白質物質與4.0克(基準樣本1)，2.4克(基準樣本2)或2.9克(基準樣本3)之氫氧化鈣乾摻合，再將乾摻合物分散於水中至總溶液重量為500克而形成。然後，將每一樣本加熱至約60°C約30分鐘以使蛋白質物質分散於溶液中，再於冰浴中冷卻至溫度約25°C。樣本之pH分別為約8.5, 10.1, 及11.5。

製作本發明蛋白質粘著劑之三個樣本：將68克份之改質蛋白質物質與：1)1.8克氫氧化鈣，2.6克碳酸鈉，及0.9克碳酸三鈉(樣本1)；2)2.9克氫氧化鈣，4.1克碳酸鈉及1.3克磷酸三鈉(樣本2)；或3)3.8克氫氧化鈣，5.4克碳酸鈉及1.8克碳酸三鈉(樣本3)乾摻合而成。將每一樣本分散於水中至總溶液重量為500克。將樣本在60°C下加熱30分鐘以使蛋白質物質分散於溶液中，再冷卻至約25°C。樣本之pH分別為約8.5, 10.2, 及11.3。

測量基準蛋白質粘著劑樣本及本發明蛋白質粘著劑樣本之140目凝膠，325目凝膠及粘度。結果顯示於表3。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

五、發明說明(21)

表 3

樣本	140 目凝膠 (ml/100g)	325 目凝膠 (ml/100g)	粘度 60rpm 25°C(cps)
基準樣本 1 pH 8.5	181.0	75.0	195
基準樣本 2 pH 10.1	71.0	14.0	635
基準樣本 3 pH 11.5	14.0	3.0	219
樣本 1 pH 8.5	13.6	2.4	123
樣本 2 pH 10.2	0.9	0.9	85
基準 3 pH 11.3	1.3	0.8	77

很明顯地，當使用氫氧化鈣作為蛋白質分散劑時，含陽離子聯結劑之每一個蛋白質粘著劑樣本都會形成凝膠水準較不含陽離子聯結劑之類似 pH 水準之蛋白質粘著劑樣本為低之蛋白質粘著劑溶液。凝膠水準在含陽離子聯結劑之蛋白質分散劑中，在約 pH 10.2 及 11.3 與 pH 8.5 比較時也較低。

熟諳本技藝者將明白，也在不偏離本發明之精神下，此處所揭示之本發明可作各種改變。本發明不限於所揭示具體例之特定事項，該等具體例僅供證明之用，而係僅受隨附申請專利範圍及其相當物之範圍所限。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

心

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

一種紙張塗料組合物用之蛋白黏著劑組合物及製備方法

一種蛋白質粘著組合物，包含：

可有效作為紙張塗料組合物之粘著聯結劑用之蛋白質物質；

與該蛋白質物質結合之分散劑，其量能有效充份調整含該蛋白質粘著組合物之水溶液之 pH，以使該蛋白質物質實質增溶於該溶液中，該分散劑為含二價陽離子之鹼性試劑；及

與該蛋白質物質及該分散劑結合之陽離子聯結劑，其量能有效抑制二價陽離子所誘發蛋白質凝膠在該蛋白質粘著組合物之水溶液中形成；及申請專利範圍第 1 項之蛋白質粘著組合物，其中該分散劑為氧化鈣或氫氧化鈣。

英文發明摘要(發明之名稱:)

A PROTEIN ADHESIVE COMPOSITION FOR USE
IN A PAPER COATING COMPOSITION AND A
PREPARATION PROCESS THEREOF

A protein adhesive composition, comprising:

a protein material effective for use as an adhesive binder in a paper coating composition;

a dispersing agent combined with said protein material in an amount effective to adjust the pH of an aqueous solution containing said protein adhesive composition sufficiently to substantially solubilize said protein material in said solution, said dispersing agent being a basic reagent containing a divalent cation; and

a cation binuing agent combined with said protein material and said dispersing agent in an amount effective to inhibit divalent cation induced protein gel formation in an aqueous solution containing said protein adhesive composition, and the protein adhesive composition of claim 1 wherein said dispersing agent is calcium oxide or calcium hydroxide.

六、申請專利範圍

- 1 一種紙張塗料組合物用蛋白質粘著劑組合物，包含：

可有效作為紙張塗料組合物之粘著聯結劑用之蛋白質物質，該蛋白質物質之存在量為該蛋白質粘著劑組合物重量之60%至95%；

與該蛋白質物質結合之分散劑，其量能有效充份調整含該蛋白質粘著劑組合物之水溶液之pH，以使該蛋白質物質實質增溶於該溶液中，該分散劑為含二價陽離子之鹼性試劑，且該分散劑之存在量為該蛋白質粘著劑組合物重量之1%至20%；及

與該蛋白質物質及該分散劑結合之陽離子聯結劑，其量能有效抑制二價陽離子所誘發蛋白質凝膠在含該蛋白質粘著劑組合物之水溶液中形成，該陽離子聯結劑之存在量為該蛋白質粘著劑組合物重量之0.5%至20%。

- 2 根據申請專利範圍第1項之蛋白質粘著劑組合物，其中該蛋白質物質為蔬菜蛋白質物質。
- 3 根據申請專利範圍第2項之蛋白質粘著劑組合物，其中該蔬菜蛋白質物質為大豆蛋白質物質。
- 4 根據申請專利範圍第3項之蛋白質粘著劑組合物，其中該大豆蛋白質物質為大豆蛋白質離析物，大豆蛋白質濃縮物，大豆粉或其混合物。
- 5 根據申請專利範圍第4項之蛋白質粘著劑組合物，其中該大豆蛋白質物質係改質之大豆蛋白質物質，其中該蛋白質物質係藉還原，水解，鹼化，氧化或其組合改質。
- 6 根據申請專利範圍第1項之蛋白質粘著劑組合物，其中該

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

- 分散劑為氧化鈣或氫氧化鈣。
- 7 根據申請專利範圍第1項之蛋白質粘著劑組合物，其中該分散劑之存在量為該蛋白質粘著劑組合物重量之1%至10%。
- 8 根據申請專利範圍第1項之蛋白質粘著劑組合物，其中該陽離子聯結劑係自包含螯合劑，成鹽劑或其混合物之族群中所選出，其中該螯合劑可與二價陽離子螯合，而成鹽劑可與二價陽離子形成實質上不溶於鹼性水溶液之鹽。
- 9 根據申請專利範圍第8項之蛋白質粘著劑組合物，其中該陽離子聯結劑係自以下族群中所選出：乙二胺四醋酸，乙二胺四醋酸之鹼鹽包括乙二胺四醋酸四鈉鹽，檸檬酸，檸檬酸鹼鹽，磷酸鹽包括磷酸三鈉，磷酸三鉀，磷酸二鈉，磷酸二鉀，磷酸鈉及磷酸鉀，磷酸，鹼性多磷酸鹽包括六偏磷酸鈉及六偏磷酸鉀，碳酸鈉，碳酸氫鈉，矽酸鈉，碳酸鉀，碳酸氫鉀及其混合物。
- 10 根據申請專利範圍第1項之蛋白質粘著劑組合物，其中陽離子聯結劑在該蛋白質粘著劑組合物中之存在量為該蛋白質粘著劑組合物之0.5%至20重量%。
- 11 根據申請專利範圍第1項之蛋白質粘著劑組合物，其中該蛋白質物質為大豆蛋白質物質，該分散劑為氫氧化鈣且該陽離子聯結劑為鈣離子聯結劑。
- 12 根據申請專利範圍第11項之蛋白質粘著劑組合物，其中該大豆蛋白質物質係自大豆蛋白質離析物，大豆蛋白質濃縮物，大豆粉及其混合物所組成之族群中所選出。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

- 13根據申請專利範圍第12項之蛋白質粘著劑組合物，其中該大豆蛋白質物質藉還原，水解，醃化，氧化或其組合改質。
- 14根據申請專利範圍第11項之蛋白質粘著劑組合物，其中該鈣聯結劑係鈣離子螯合劑，能與鈣離子形成實質不溶於鹼性水溶液之鹽之藥劑，或其混合物。
- 15根據申請專利範圍第14項之蛋白質粘著劑組合物，其中該鈣聯結劑係自以下族群中所選出：乙二胺四醋酸，乙二胺四醋酸之鹼鹽包括乙二胺四醋酸四鈉鹽，檸檬酸，檸檬酸鹼鹽，磷酸鹽包括磷酸三鈉，磷酸三鉀，磷酸二鈉，磷酸二鉀，磷酸鈉及磷酸鉀，磷酸，鹼性多磷酸鹽包括六偏磷酸鈉及六偏磷酸鉀，碳酸鈉，碳酸氫鈉，矽酸鈉，碳酸鉀，碳酸氫鉀及其混合物。
- 16一種製備紙張塗料組合物用之蛋白質粘著劑組合物之方法，包含：
- 提供一種適合作為紙張塗料組合物之粘著聯結劑使用之蛋白質物質；
- 提供一種分散劑，其量能有效充份調整含該蛋白質物質之水溶液之pH，以使該蛋白質物質實質增溶於該溶液中，該分散劑為含二價陽離子之鹼性試劑；
- 提供一種陽離子聯結劑，其量能有效抑制二價陽離子所誘發蛋白質凝膠在含該蛋白質物質及該分散劑之水溶液中形成；及
- 將該蛋白質物質，分散劑及陽離子聯結劑混合以形成

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

該蛋白質粘著劑。

17. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中該蛋白質物質為一大豆蛋白質物質，係選自大豆蛋白質離析物，大豆蛋白質濃縮物，大豆粉及其混合物所組成之族群。
18. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中該大豆蛋白質物質係改質蛋白質物質，而該大豆蛋白質物質係藉還原，水解，鹼化、氧化或其組合改質。
19. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中該分散劑係氫氧化鈣或氧化鈣。
20. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中該陽離子聯結劑係自螯合劑，成鹽劑或其混合物所組成之族群中所選出，其中該螯合劑可與二價陽離子螯合，而成鹽劑可與二價陽離子形成實質上不溶於鹼性水溶液之鹽。
21. 根據申請專利範圍第20項之方法，其中該陽離子聯結劑係自以下族群中所選出：乙二胺四醋酸，乙二胺四醋酸之鹼鹽包括乙二胺四醋酸四鈉鹽，檸檬酸，檸檬酸鹼鹽，磷酸鹽包括磷酸三鈉，磷酸三鉀，磷酸二鈉，磷酸二鉀，磷酸鈉及磷酸鉀，磷酸，鹼性多磷酸鹽包括六偏磷酸鈉及六偏磷酸鉀，碳酸鈉，碳酸氫鈉，矽酸鈉，碳酸鉀，碳酸氫鉀及其混合物。
22. 根據申請專利範圍第16項之方法，其中該蛋白質物質在該蛋白質粘著劑中之存在量為該蛋白質粘著劑重量之60%至95%，該分散劑之存在量為該蛋白質粘著劑重量之1%至10%，及該陽離子聯結劑之存在量為該蛋白質粘

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

六、申請專利範圍

- 合劑重量之0.5%至20%。
- 23根據申請專利範圍第16項之方法，其中該蛋白質物質，該分散劑及該陽離子聯結劑係在水中混合而形成該蛋白質粘著劑之水溶液。
- 24根據申請專利範圍第23項之方法，其中該蛋白質粘著劑占該水溶液達40重量%。
- 25根據申請專利範圍第24項之方法，其中該蛋白質粘著劑占該水溶液15至20重量%。
- 26根據申請專利範圍第23項之方法，進一步包含將適於塗覆紙張之顏料加至該蛋白質粘著劑水溶液中以形成紙張塗料組合物。
- 27根據申請專利範圍第16項之方法，其中該蛋白質物質，該分散劑及該陽離子聯結劑係在含適合塗覆紙張之顏料之紙張塗料水溶液中混合。

申請日期	86.07.09
案 號	86109696
類 別	C09J 109/20

A4
C4
中文說明書修正頁(88年9月)

88.9.10

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	一種紙張塗料組合物用之蛋白黏著劑組合物及製備方法
	英 文	A PROTEIN ADHESIVE COMPOSITION FOR USE IN A PAPER COATING COMPOSITION AND A PREPARATION PROCESS THEREOF
二、發明 創作人	姓 名	1.湯瑪斯 勒 克瑞斯基 2.勞倫斯 姆 史卡西亞費洛
	國 籍	均美國
三、申請人	住、居所	1.美國伊利諾州葛拉提市法蘭克林大道 3309 號 2.美國密蘇里州聖路易市安東尼提山路 9634 號
	姓 名 (名稱)	美商蛋白質科技國際公司
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國密蘇里州聖路易市棋盤廣場
	代 表 人 姓 名	賴瑞.傑.郝瑞特

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

裝 訂 線