

309557

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1995年 9月 11日 案號：08/526,812 ，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)

發明領域

本發明關係於紙在上膠時所用增強化合物、含上膠劑之組合物與上膠增強劑化合物，上膠組合物之使用方法和使用上膠增強劑組合物造紙之方法。

發明背景

在造紙和紙之整理加工中，常用上膠劑以提昇最後紙製品應備之特性。

上膠，或上膠性質，是製成之紙或紙板產品防抗水液濕著或穿透之一種度量。上膠劑是在造紙過程中以內部添加物或於成紙處理時以外表添加物施用而增拉力。

造紙可在酸性或鹼性 pH 條件中進行，而上膠劑之選擇則與所用 pH 值相關。例如，松香系上膠劑常用於酸性造紙條件。鹼性 pH 多為製造高級紙所用條件，其上膠劑常用包含烯酮或烯基二聚物或酸酐之如烯基琥珀酐者。

傳統上膠劑所提供之上膠性質可利用上膠增強劑予以改進，故也稱為上膠加速劑或促進劑。甚多紙上膠用增強劑之為公知。

雖然這些先前技術之紙上膠增強劑提供有利之上膠性質，但依然尚有諸多待改良之處。特別引起興趣者為創造新穎之上膠增強劑，使一旦施加上膠劑於紙上，能夠快速顯現上膠性質，而且使上膠劑之使用更有效率，在能產生所需上膠性質之情況下減少上膠劑之用量。

在上膠之紙中展現上膠性質之速率至為重要。上膠性質在上膠劑被加入或施用之後應儘速顯現有利效果。已

五、發明說明(2)

知上膠顯現程度隨已上膠之紙除濕乾燥而增加。當上膠顯現速率增大，則對相同上膠程度所需乾燥能量自然減少。在造紙程序中上膠劑是造紙機之濕端加入，上膠之紙一般乾燥至0.8-2重量%之濕份使紙張到達上膠輥之前適當顯現上膠性質；在膠壓處理結束時紙之濕含量一般為乾至約為4-6重量%。

如果上膠性質未能充份顯現，必須採取改正手段，也即紙張必須有充足之時間（數小時以至數天）留滯，至少膠性質適當顯現使紙張達到可用程度，否則須使用過量上膠劑提供所需上膠性質（如紙張之加工或轉製步驟）達到完全顯現之境地。

上膠劑之效率，也即單位上膠用量所得上膠程度，是同樣重要。良好之上膠劑效率促成造紙經濟之改進。過量的上膠劑負面地影響到紙張在轉製造過程中之操作性質和生產效率（造成塞紙、誤印、錯摺、滑走、溜脫）。過量之上膠劑也會造成因紙上漬點而降低其品質。

聚（二烯丙基二甲基氯化銨）均聚物為公知陽離子聚合物，在商業上廣用於造紙之多項目的，其如有助於紙張之調合保持和添加物之持著：增強濕紙網層之脫水速率；中和白水中陰離子材料；強化上膠改良紙張上膠效率及其顯現速率。Reten[®] 203持著助劑（Delaware州，Wilmington之Hercules公司出品）即為含二烯丙基二甲基氯化銨均聚物之此種產品。

聚（二烯丙基氯化銨）均聚物亦為已知陽離子聚合物

五、發明說明()

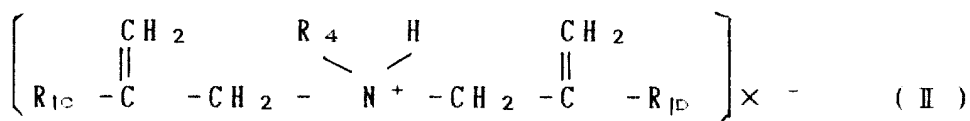
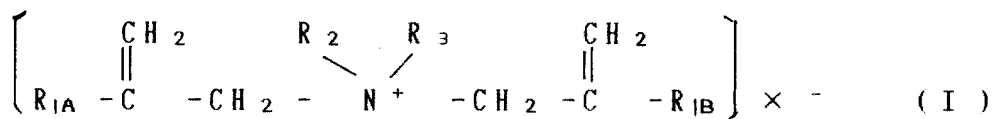
而據知可用於各種造紙用途。

共聚物及三聚物含有二烯丙基胺型之化合物，例如二烯丙基二甲基氯化銨(DADMAC)或二烯丙基胺(亦稱DAA)之如二烯丙基氯化銨(亦稱DAA、HCl或DAAC)，均為已知之各種單體成份。

雖然二烯丙基陽離子性聚合物據知有用於各項工業目的之用途，但先前技術並未建議以二烯丙基二甲基銨鹽和二烯丙基銨鹽共聚物用於改進上膠紙張之上膠性質特徵。

發明概要

本發明之第一方面為一紙張上膠增強劑，其為至少一二烯丙基季銨單體和至少一二烯丙基銨單體聚合反應之產物。較佳之紙上膠增強劑為一如式(I)之二烯丙基季銨單體與如式(II)之二烯丙基銨單體聚合反應生成物：



其中 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 與 R_{1D} 各自為氫或 $C_1 - C_{22}$ 直鏈或分支之烷基； R_2 與 R_3 各自為烷基、烯基或芳基； R_4 為氫、烷基、烯基、或芳基， X^- 為一單價陰離子或一單價陰離子相當之多價離子。

另一方面本發明為一紙張上膠組合物，包含一紙上膠劑和上述本發明之紙上膠增強劑。

五、發明說明()

本發明之再一方面為使用聚合物紙上膠增強劑而生產具有增強上膠性質特徵之紙張之方法。

本發明尚有另一方面為含有本發明上膠增強劑之紙張。

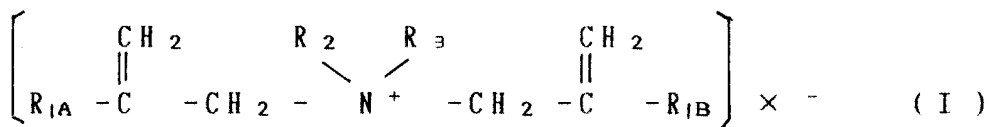
在本發明之各項優點中，上膠增強劑增進紙上膠劑之效率，且當以上膠增強劑用於上膠劑時，紙張上膠性質之顯現速率亦得以增快。以本發明上膠增強劑製成之紙展示加快顯現上膠性質之速率，需用較少之上膠劑，即能保持較久之上膠性質而優於未用此種上膠增強劑者，而且特別適合作為噴墨印刷之用。本發明之其他優點與利益將在此項揭示中公開。

較佳具體例之詳細說明

就「紙」與「造紙」之規格上各種參考資料而言，其所指並非僅為紙（及其製造），而是也指紙張、模造紙品和其他相似之以纖維素網層作為基材之材料（及其製造），其係以造紙設備和程序，以及所需添加物之如上膠劑者，用以改進上膠性質而製得之產品。

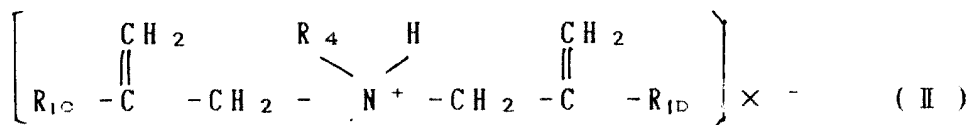
本發明之紙上膠增強劑為一聚合反應生成物，由至少一種二烯丙基季銨單體和至少一種二烯丙基銨單體製成。此種聚合反應生成物較佳由以下之單體製成：

(i) 如式(I)之二烯丙基季銨單體



及(ii)如式(II)之二烯丙基銨單體

五、發明說明(5)



在式(I)及(II)中，各個R₁基如R_{1A}、R_{1B}、R_{1C}及R_{1D}各自為氫或甲基，各R₁基較佳為氫。

在式(I)中，R₂為烷基、烯基或芳基，較佳為C₁-C₂₂之烷基、C₁-C₂₂之烯基、或C₆-C₁₀之芳基，同樣於式(II)中，R₃為烷基、烯基或芳基，較佳為C₁-C₂₂烷基、C₁-C₂₂烯基，或C₆-C₁₀芳基。

在式(II)中，R₄為氫、烷基、烯基或芳基，較佳為氫、C₁-C₂₂烷基、C₁-C₂₂烯基，或C₆-C₁₀芳基。

在式(I)及(II)中，R₂、R₃和R₄各基(除為氫者外)可為未被取代或被取代者，例如烷基可為羥烷基、羧基、烷氧基、氫硫基或硫代基。同樣在式(I)及(II)中，R₂、R₃與R₄之烷基、烯基或芳基可包括酯基團，且可被雜原子如N或S，或雜基團如-NH-CD-或-CO-NH-所間斷。

在式(I)及(II)中，R₂、R₃和R₄之烷基和烯基可為直鏈或枝鏈。R₂、R₃和R₄各基較佳1-18個碳原子而不被間斷之烷基，更佳者為1-4個碳原子。

適合於R₂、R₃及/或R₄之烷基例如正-二十二烷基、正-十五烷基、正癸基、異辛基、異庚基、正己基、異戊基和較佳之正-丁基、異-丁基、第二-丁基、異丙基、乙基和甲基。R₂、R₃和R₄較好為相同並且以甲基為佳。

五、發明說明(6)

式(I)及(II)中 R_2 、 R_3 和 R_4 如為烯基，其較佳者包括十八烯基、十六烯基、十一烯基、十八碳二烯基、十六碳二烯基，或其混合物在式(I)及(II)中 R_2 、 R_3 和 R_4 基之較佳芳基包括苯甲基和苯基。

在式(I)之各單體中， R_2 與 R_3 基各自獨立選自後列依序遞降優先度之各基：甲基、苯甲基、 C_2-C_{18} 烷基、苯基、十八碳二烯基或十六碳二烯基、十八烯基或十六烯基或十一烯基，及其他烷基與芳基。

在式(II)各單體中， R_4 較佳選自後列依序遞降優先度之各基：氫、甲基、苯甲基或苯基、 C_2-C_{18} 烷基，十八碳二烯基或十六碳二烯基、十八烯基或十六烯基或十一烯基，及其他烷基與芳基。

在式(I)及(II)中， X^- 為一單價陰離子或其相當之多價者。無機酸與一般有機酸之鹽類為可用。較佳之 X^- 選自鹵酸、硝酸、醋酸、苯甲酸、硫酸或磷酸等酸根離子。較佳之鹵化根為氯根離子、氟根離子或溴根離子。更佳者， X^- 為氯根離子或氟根離子。

式(I)及(II)之更佳單體為其中之 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 和 R_{1D} 和R為氫而R與R為甲基。此等較佳單體中之 X^- 為氯酸根離子、，式(I)之單體較佳為二烯丙基二甲基氯化銨，有時稱之為DADMAC，且式(II)較佳為單體為二烯丙基氯化銨，有時被稱為DAA、HCl。

由式(I)單體和式(II)單體聚合而成之反應生成聚合物較佳為只含有此等單體成份於聚合物之內；除了式

五、發明說明 (7)

(I) 和 (II) 單體之外並不包含其他單體成份之明顯分量。聚合物中可含約自 1 莫耳 % 至約 99 莫耳 % 之式 (I) 單體以及與平衡之式 (II) 單體。

其他單體成份，在無負面影響及於聚合反應生成物之上膠增強劑性質時，也可在式 (I) 單體與式 (II) 單體之外出現於聚合物中。

此外，式 (I) 單體及 / 或 (II) 單體可以多於一種或一型，同時被用於聚合反應。

較佳之聚合反應生成物之組合物含約自 20 莫耳 % 至約為 98 莫耳 % 之式 (I) 單體，其餘主要為式 (II) 單體。更佳之組成為約自 60 莫耳 % 至約為 95 莫耳 % 之式 (I) 單體，其餘主要為式 (II) 單體；最佳之組成含約自 75 莫耳 % 至約為 90 莫耳 % 之式 (I) 單體；其餘主要為式 (II) 單體。

本發明聚合反應生成物為水溶性聚合物而擁有相當高之平均分子量。此等聚合物之重量平均分子量 (Mw) 至少約為 10,000，較佳為至少約 50,000 而最佳約為 200,000 至約 1,000,000 或更高。此等聚合物當其重量平均分子量增高至約為 10,000 以上時則有增強劑之改進功能。因此，重量平均分子量最佳為至少約 200,000 至約 1,000,000 或更高。

本發明聚合反應生成物在製備時所用單體成份均為已知且可由市場供應 (DADMGA 由 CPS 化學公司 (Old Bridge, New Jersey) 及由 Pearl River 聚合物公司 (Pearl River, Louisiana) ; DADMAC 和 DAA、HCl 由 Sigma 化學公司 (ST.

五、發明說明(8)

Louis, Missouri) 供應) 或用傳統方法製備, 即通常用於製備二烯丙基型化合物之方法。

聚合反應生成物之製備較佳由式(I)單體和式(II)單體在有自由基聚合化起始劑存在下進行。

兩種二烯丙基型單體之聚合反應是在適當之溶劑中進行, 而以極性溶劑為佳。在此聚合反應中水為特佳之溶劑。其他對聚合反應無負面影響之極性溶劑亦可使用, 包括低級醇類如甲醇、乙醇和異丙醇、第三丁醇、丙酮、甲醯胺、二甲基甲醯胺、二甲基亞砷等等。在選擇適當溶劑時須考慮之一項因素為起始劑與所用溶劑有否反應動勢而構成聚合反應之妨礙。

適當之溶劑也包括以水與一可與水混合之溶劑或多種溶劑混合。較佳者, 此等水/水可混合溶劑之併用包括高達20重量%之水可混合溶劑。適合之水可混合溶劑為例如低級醇類如甲醇、乙醇、正丙醇、異丙醇、正丁醇和第三丁醇; 二醇類如乙二醇、丙二醇和1,3-丙二醇; 二及聚二醇類如二烯丙二醇和三烯丙二醇; 二醇醚類如二烯丙二醇單甲基醚、二烯丙二醇單乙基醚、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單正丙基醚、乙二醇單正丁基醚、乙二醇二甲基醚和乙二醇二乙基醚; 和酮類之如丙酮或甲基乙基酮。水與醇類混合, 特別是與1至4個碳原子者, 以及水與二醇類混合均易較佳。

在聚合反應介質中溶劑之用量是儘量減少, 以使單體在反應介質中之濃度提高。溶劑用量之下限一般基於聚

五、發明說明(9)

合反應全程之反應介質可獲適當混合的需要來限定。因為反應介質之黏度正常是隨著由單體形成高分子量聚合物而增加，故須於聚合反應過程中適當另加溶劑以調節反應介質之黏度。

在溶劑中單體反應物之較佳濃度約自20至70重量%，更佳為約自40至約為70重量%，依反應介質重量計算。

在開始聚合反應之前，宜調節反應介質之pH值，使約為2至8.5，較佳約為3至約為6。較佳為用一無機酸之如氫鹵酸(如HCl)者作為典型pH調節所用。

聚合反應溫度正常是根據所用起始劑之作用特性而定，也依所想要之聚合度(分子量)與聚合速率而調整。通常聚合反應是在約40℃至約100℃中進行，較佳為約50℃至約95℃，更佳為在約70℃至約90℃之溫度，且在大氣壓力(1大氣壓)下進行。聚合反應在初期以極度放熱為正常特徵。聚合反應可能歷時約30分鐘以至數小時，即約2至約30小時，使各單體成份達成相當完全之反應。

各單體成份之聚合反應是在習用狀況中開始，一般是加入適當之起始劑，較佳者為水溶性。

用作起始劑之較佳者為：過硫酸銨，第三丁基過氧化物、2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)二鹽酸化物、2,2'-偶氮雙(2-咪唑-2-基-丙烷)二鹽酸化物、2,2'-偶氮雙(2-氨基甲醯丙烷)二水合物或2,2'-偶氮雙(2-甲氧羰基丙烷)。

其他合適之起始劑，亦即能形成自由基之物質，包括過氧化氫、過氧化苯醌、枯烯過氧化氫、甲基乙基酮過

五、發明說明(10)

氧化物、過氧化月桂基、第三丁基過苯甲酸酯、二-第三-丁基過酞酸酯、偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基丁基腈)、2-苯基-偶氮-2,4-二甲基-4-甲氧丁基腈、2-氟基-2-丙基偶氮甲醯胺、偶氮二異丁醯胺、二甲基、二乙基或二-正-丁基偶氮雙甲基戊酸酯、第三-丁基過新癸酸酯、二異壬醯過氧化物，第三-戊基過特戊酸酯、二-2-乙基-己基-過氧二碳酸酯、二月桂醯過氧化物、二-異三癸基過氧二碳酸酯、第三-丁基過氧異丙基過碳酸酯。各該起始劑之複合物或混合物亦可使用。

起始劑之用量，以各單體成份之總重量計，約為0.01至10重量%，較佳為約0.1至約為5重量%。進行聚合時以將氧除去為較有利，可減少起始劑之用量並得最大聚合物分子量。此可藉傳統方式達成，例如，用氮或氫等惰性氣體沖吹或除氣。起始劑可以在開頭一次加入，或改於聚合反應過程中連續或分次加入，直至絕大部份之單體成份被消耗完為止。在聚合時對各單體成份之利用，包括其消耗速率，可用碳13NMR或液態層析儀監測。

式(I)和(II)兩種單體間之相對用量決定兩者在聚合反應生成物中之莫耳比，其如稍先所述之較佳範圍。在聚合之實施例中，反應混合物可製自用約0.25至約25重量份之式(I)單體成份和約為25至約0.25重量份之式(II)單體成份(兩單體成份合共為約5至約為75重量份，更佳約為40至約為70重量份)與約0.1至約為5重量份之起始劑溶入約為35至約95重量份之溶劑(例如水)之

五、發明說明 (11)

中。

聚合反應生成物之重量平均分子量 (Mw) 可用傳統方法測定，例如水性粒度排拒色層分析法，用聚氧化乙烯 / 聚乙二醇標準校準。在下列各實施例中，粒度排拒色層分析是用一含有 0.4 莫耳醋酸鋰和 2.0% 乙二醇 (pH4.5) 之流相以 0.25 毫升 / 分鐘之流率，在一 Synchron DATSEC 柱組 (4000+1000+300+100 分析柱所成之系列) 中實施。

本發明聚合反應生成物為一水溶性聚合物，因而可用作水溶液或其分散液。隨後將予詳述，此項聚合反應生成物之水溶液可以用作上膠紙之上膠增強劑，也可在水性介質中適當加入上膠劑。

本發明聚合反應生成物與傳統之造紙上膠劑合併使用而為高效力之上膠增強劑。在鹼性 pH 之製造條件下造紙時，以烷基或烯基乙烯酮之二聚物或多聚物為基礎之上膠劑和烯基琥珀酞上膠劑為較佳。在傳統酸性 pH 造紙條件下，則多用松香系列上膠劑。也可合併用這些上膠劑或用其他上膠劑。

這些疏水性上膠劑及其他疏水性上膠劑均為業者所公知，而此類上膠劑可廣泛與本發明紙上膠增強劑合併使用。紙之上膠劑一般是以水乳液、水擴散液或水溶液使用。「乳液」一詞在此是依習慣使用，意指液態在液態中或固態在液態中擴散之形態。

烯酮二聚體用作紙上膠劑亦為已知。烷基烯酮二聚物，其包含 $-\beta-$ 內酯環者，一般是以製自兩個脂肪酸氯化

五、發明說明 (12)

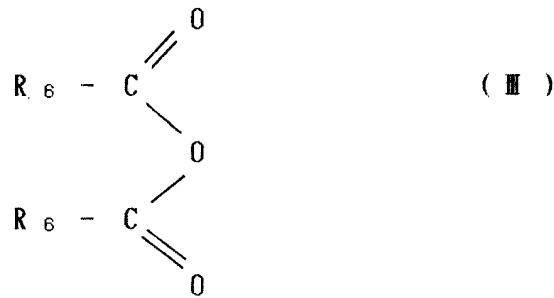
物之烷基烯酮而二聚化所成。商業上烷基烯酮二聚體上膠劑常製自棕櫚及 / 或硬脂脂肪酸，其如 Hercon[®] 上膠劑 (Hercules 公司，懷明頓，德拉威爾州)。

烯基烯酮二聚體上膠劑也可自商業之供應，其如 Aquapel[®] 上膠劑 (Hercules 公司，懷明頓，德拉威爾州) 和 Precis[®] 上膠劑 (Hercules 公司，懷明頓，德拉威爾州)。烯酮多聚體，其含更多之 β-內酮環者，也可用作紙之上膠劑，而這些上膠劑可以為烷基或烯基烯酮二聚體。

疏水性酸酐用於紙的上膠劑者包括：

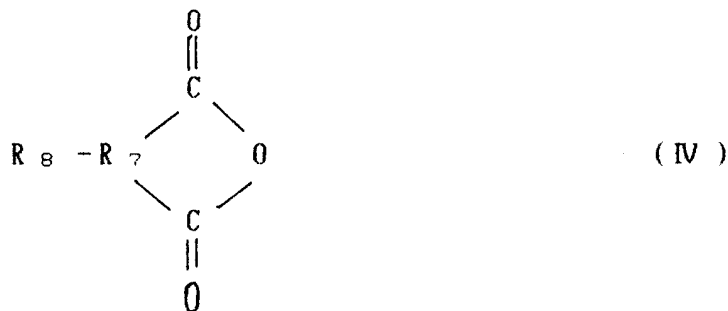
(i) 松香酐 (見美國專利第 3,582,464 號，其揭示列為參考)；

(ii) 有如下結構之酐類：



其中每一個 R₆ 為相同或不同之羥基；及

(iii) 環二羧酸酐，較佳者有如下之結論：



其中 R₇ 代表一二亞甲基或三亞甲基，而 R₈ 為一羥基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

第

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明 (13)

在式 (IV) 範圍內之已取代之環二羧酸酐之較佳者為已取代之琥珀酸酐和戊二酸酐。

式 (II) 之酐類，其特徵為肉豆蔻醯酐、棕櫚醯酐、油醯酐、硬脂醯酐。

式 (IV) 酐類之特別為異與正-十八烯基琥珀酸酐；異-及正-十六烯基琥珀酸酐；異-及正-十四烯基琥珀酸酐；十二烷基琥珀酸酐；癸烯基琥珀酸酐；辛烯基琥珀酸酐；與庚烷基戊二酸酐。

疏水性有機異氰酸酯之如烷基化之異氰酸酯為另一類化合物可用作紙之上膠劑而為業者所公知。

其他合於用作本發明之傳統紙上膠劑包括烷基氨基甲醯氮化物、烷基化三聚氰醯胺之如硬脂醯化三聚氰醯胺、丙烯酸苯乙烯酯和苯乙烯馬來酐。

依據本發明聚合反應生成物可用作紙上膠增強劑而藉內加方法或表面施用 (外在) 方法；或藉此兩方法合併施行。

聚合反應生成物作為上膠增強劑之操作完善與否通常與所用施加之特定方法無關。

在內加方法中，上膠增強劑在造紙程序中以一種化學添加物被引入紙之加工步驟。上膠增強劑是與紙之上膠劑合併被引入，或以溶液 / 分散液分別加入；或以含有兩者之水性介質中被吸入。分別加入上膠增強劑之紙上膠劑之方式較佳。其他傳統造紙化合物或添加物也可與上膠增強劑及 / 或上膠劑一併使用。

五、發明說明(14)

在表面施用方法中，上膠增強劑通常以塗覆施用，利用傳統塗覆或噴塗技術施於紙上，使塗覆物乾燥。然後將上膠劑塗覆於紙上，再次乾燥。或改以紙之上膠劑和上膠增強劑一次施加於表面處理方法之中，將紙之上膠劑、上膠增強劑以及任意選用其他傳統成份而成水性塗覆介質施用。

其他選用成份用於內加方法及／或表面施加方法者，可包括各種傳統用於造紙之添加物，諸如澱粉、填料、紙漿、持著助劑、強度添加物、助瀝劑、色料、亮光劑、除泡劑等等。

無論採用何種方法，聚合反應生成之上膠增強劑（「聚合物」）與紙之上膠劑（「膠劑」）應以特定重量比使用，由約為0.0:1至約為4:1（聚合物：膠劑）；較佳為自約為0.2:1至約為3:1。在「聚合物：膠劑」之比例範圍中，較高之比例較佳，較能提高上膠性質之特徵。

紙之上膠劑通常之用量為足以提供中有良好之上膠性質特徵。典型已上膠之紙含有約自0.005至約1.5重量%，較佳為約自0.025至約為0.5重量%，而更佳為約自0.05至約為0.25重量%，係以乾燥之上膠紙質量為計算基礎。

當本發明聚合反應生成物被用作上膠增強劑中，與傳統之上膠劑合併使用時，在已上膠之紙中，紙之上膠劑用量可以減少而不損及紙之上膠性質。本發明之上膠增強劑也可與其他傳統上膠增強劑或上膠添加物合併使用。

五、發明說明(15)

足夠之上膠增強劑在產生上膠之紙中所含上膠增強劑用量約自0.002至約0.6重量%，較佳為自0.007至約為0.3重量%，更佳約為0.012至約為0.15重量%，係以乾燥之上膠紙重量為計算基礎。

聚合物上膠增強劑之一項優點是已上膠之紙僅須乾燥至餘濕水準約自8重量%至約12重量%，依紙之重量計算，即可提供令人滿意之上膠性質特徵。如無上膠增強劑，如此已上膠之紙通常須乾燥至餘濕水準約為4-6重量%始能達成相當之上膠性質特徵。當已上膠之紙乾燥至比傳統所用餘濕水準，採用本發明上膠增強劑者可提供更好之上膠性質特徵。

本發明聚合反應生成物提供許多其他作為上膠增強劑之優點：

(1) 採用本發明規格之上膠增強劑可明顯增加已上膠紙之上膠性質之顯現速率。

(2) 上膠劑之效率也因採用這些上膠增強劑而增加，降低所用上膠劑之水準而不減損已上膠紙中所應有之上膠性質。在可減少上膠劑用量時本發明解決所引發上膠劑過量之問題，包括紙張操作之問題（塞紙、誤印、錯折、滑脫、溜走）和因造紙程序中之漬點而降低紙張品質及遲緩造紙生產速率等問題。

(3) 使用本發明上膠增強劑與上膠劑合併製成之上膠紙，展現減少上膠性質因過時及某些原因所生之損失，且經陳化之上膠紙在上膠性質上並無損減。

五、發明說明(16)

(4) 所產生膠紙在用於噴墨印刷時，如以本發明上膠增強劑與紙之上膠劑合併利用，其印刷品質顯然增進。

應用於本發明聚合反應生成物之若干通用程序及生成物之用途記於後述。

Hercules上膠試驗

上膠紙之上膠性質功能可用Hercules上膠試驗測定，其為公認用於量測上膠功能之試驗。此項Hercules上膠試驗已載於Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology(紙漿與紙之化學及化學技術)，J. P. Casey編；第3冊，第1553-1554頁(1981)，和TAPPI標準T530。該試驗測定紙張所得上膠程度。試驗時間較久者相當於上膠功能增加。未上膠之紙通常無效而為0秒，稍經上膠之紙測得時間為約自1至約為20秒，中度上膠之紙約自21至約為150秒，而硬質上膠之紙約自151至約為2000秒或更久。

聚合反應生成物之一般製程

二烯丙基二甲基氯化銨(DADMAC)和二烯丙基氯化銨(DAA、HCl)之水溶性聚合物可由下列一般製程製得。

兩種單體成份之水性混合物是以各該單體成份依其在聚合反應生成物中之適當莫耳比加入水中。水性反應混合物被用氮或氬之惰性氣體除氣，加熱至約為40℃至約100℃之溫度，並予攪拌混合。

一種水溶性自由基聚合起始劑，如2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫，分次或連續加入反應混合物中，直至

五、發明說明(17)

大部份單體成份已消耗於聚合反應之中為止。通常用水於聚合反應過程中加入反應混合物之內以防水性反應混合物以黏度過高。各單體成份在水性反應混合物中之濃度不可稀釋，使有高濃度之單體以提供較佳之聚合結果。

實施例 1-23，載於下述，為本發明獲得聚合反應生成物之一般程序之實例。

下述所有實施例其紙品之上膠性質均用 Hercules 上膠試驗(如前述)在紙品製成時立即測定，亦有於紙品(若干實施例)在 50% 相對濕度與 22℃ 之溫度中陳化七日或更久(載於實施例中)而後測定者。

各實施例中以「份」為參考者均指重量份。

本發明以下列特舉而非限定之實施例進一步說明。

實施例 1

二烯丙基二甲基氯化銨(DADMAC)和二烯丙基氯化銨(DAA、HCl)之水溶性共聚物於本實施例製成如後述。聚合反應生成物中所用單體莫耳比為約 8:2 (DADMAC:DAA、HCl)。

一水性混合物是將 53.8 份 65 重量% 之二烯丙基二甲基氯化銨水溶性，與 14.5 份 49.8 重量% 之二烯丙基氯化銨水溶液合併。兩單體成份之水性反應混合物用氮除氣 40 分鐘並在攪拌下加熱至 55℃ 之溫度。

以 4.23 份之 9.09 重量% 之 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫一水溶性自由基聚合起始劑添加在已除氣水中之溶液。加至 克/分鐘之速率加至水性溶液中。起始

五、發明說明(18)

劑完全加入之後，加入 16.9 份已除氣之水以降低反應介質之黏度，並使混合物保持約為 90℃ 之溫度。

下列步驟進行三次：以 4.23 份 9.09 重量% 之 2,2'-偶氮雙(2-咪基丙烷)氯化氫在除氣水中之溶液迅速加入，然後將反應混合物攪拌一小時。

在第三次二小時攪拌完畢後，用碳 13 核磁共振儀 (NMR) 分析水性反應混合物，據示有 95% 以上之單體成份已被聚合。聚合反應生成物之分子量數據用水性粒度排拒色層分析法 (SECD) 以一 Synchrom DATSEC 柱相 (4000+1000+300+100 柱系)，將 0.4 莫耳醋酸鋰和 2.0% 乙二醇 (pH 4.5) 作為流相，在 0.25 毫升 / 分鐘之流速下進行而測定。這 SEC 量測結果決定聚合反應生成物之數平均分子量 (Mn) 為約 21,700，而重量平均分子量 (Mw) 約為 364,000。

實施例 2

二烯丙基二甲基氯化銨和二烯丙基氯化銨之另一水溶性共聚物製備如下。在聚合反應生成物中單體之莫耳比為約 8:2 (DADMAC:DAA、HCl)，而此等成份之水性混合物如實施例 1 所述於序配製。

在本實施例中之聚合起始劑為 2,2'-偶氮雙 [2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷] 二鹽酸化物，以 1.95 重量% 之此種起始劑 (以各單體總重量為基礎計算) 溶於已除氣之水中，以不變之速率於攪拌下經 29 小時加入反應混合物中。

用 SEC 測法 (如實施例 1 所述) 分析所得聚合反應生成物，測得生成物之 Mn 約為 63,000 而 Mw 約為 482,000，多

五、發明說明 (19)

分散性 (M_w/M_n) 為 7.6。

實施例 3

二烯丙基二甲基氯化銨和二烯丙基氯化銨再另一水溶性共聚物製備如下。在聚合反應生成物中單體之莫耳比為約 8:2 (DAMAC:DAA、HCl)。

一水性混合物得自合併 69 份 60 重量% 之二烯丙基二甲基氯化銨之水溶液與 17.2 份 49.6 重量% 之二烯丙基氯化銨之水溶液。此一由兩成份所成之水性反應混合物經過用氮除氣 30 分鐘，在攪拌下加熱至 50℃ 之溫度。

一聚合起始劑為以 1.04 份 10 重量% 之第三-丁基過氧化氫溶入已除氣之水中，並以 0.75 份 7 重量% 之亞硫酸氫鈉溶入之除氣之水中而配製。將起始劑加入反應混合物中，加入速率以維持反應混合物之溫度在 85℃ 以下為準。在起始劑被完全加入後，反應混合物在攪拌中維持 55-65℃ 五小時。

在此期間之後，用碳 13NMR 分析水性反應混合物顯示 94% 之單體成份已被聚合。用 SEC 分析所得聚合反應生成物量測 (如實施例 1 所述)，測得生成物之 M_n 約為 15,000， M_w 為約 68,000，而多分散性 (M_w/M_n) 為 4.42。

實施例 4

一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成之水溶性共聚物，其單體莫耳比為 9:1 (DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

以 111.9 份 65 重量% 之二烯丙基二甲基氯化銨之水溶

五、發明說明(20)

液和 13.4 份 50.0 重量% 之二烯丙基氯化銨水溶液，與 27 份蒸餾水在攪拌中加熱至 55℃。在加熱後，溶液被用氮除氣 30 分鐘。用 1.36 份 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫溶於 10 份經蒸餾、除氣之水中，然後加入。起始劑完全加入之後，攪拌混合物 2 小時，冷卻至 30℃，用空氣沖噴 30 分鐘。用 SEC 測待生成物之重量平均分子量(Mw)為 431,000 而多分散性為 5.1。用碳 13NMR 分析得知 79% 以上(莫耳)之單體已被聚合。

實施例 5

一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成之水溶性共聚物，其單體莫耳比為 7:3 (DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

本實施例依照與實施例 4 相同之程序，但用 94.5 份 60 重量% 之二烯丙基二甲基氯化銨，40.0 份 50.0 重量% 之二烯丙基氯化銨，13 份蒸餾水。SEC 測得生成物之重量平均分子量(Mw)為約 322,000 而多分散性為 4.8。碳 13 NMR 分析顯示 81% 以上(莫耳基礎)之單體之被聚合。

實施例 6

一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成之水溶性共聚物，其單體莫耳比為 8:2 (DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

以 646.8 份 60 重量% 之二烯丙基二甲基氯化銨之水溶液與 161.4 份 49.6 重量% 之二烯丙基氯化銨水溶液同以氮除氣 30 分鐘。已除氣之溶液在攪拌中加熱至 70℃。加

五、發明說明 (21)

熱後，以 7.68 份 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫在 64 份經蒸餾、除氣之水中溶解，以不變之速率在約 23.3 小時加入。分別在開始加入起始劑後第 5、5.5、6 和 8 小時之時分次以 60.0、60.0、60.0 及 360.0 份之經蒸餾並除氣之水加入。加完起始劑後 1 小時，用空氣覆蓋混合物。加入 180 份之水，使溶液冷卻至室溫。SEC 測得生成物之重量平均分子量 (Mw) 約為 398,000 而多分散性為 10.8。用碳 13NMR 分析得知 92.5% 以上 (莫耳基礎) 之單體已被聚合。

實施例 7

一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成之水溶性共聚物，其單體莫耳比為 8:5 (DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

以 229.0 份 60 重量% 之二烯丙基二甲基氯化銨之水溶液與 40.4 份 49.6 重量% 之二烯丙基氯化銨水溶液經用氮除氣約 30 分鐘。已除氣之溶液在攪拌中加熱至 70℃。加熱後以 2.56 份 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫溶入 22 份已除氣蒸餾水中，以一定速率於 24 小時之時程加入。在開始加入起始劑起，其後第 5.5、7.0、7.5、9.0 與 11 小時，分別分批加入 50.0、60.0、50.0、50.0，與 100.0 份之已除氣蒸餾。在起始劑完全加入後約 1 小時，用空氣覆蓋混合物並使冷卻至室溫。用 SEC 量測生成物得重量平均分子量 (Mw) 約為 470,000 而多分散性為 10.8。用碳 13NMR 分析得知 92% (莫耳基礎) 之單體已被聚合。

五、發明說明(22)

實施例 8

一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成之水溶性共聚物，其單體莫耳比為9:1 (DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

以242.5份60重量%之二烯丙基二甲基氯化銨水溶液與26.9份49.6重量%之二烯丙基氯化銨水溶液經用氮除氣約30分鐘。除氣後之溶液在攪拌中加熱至70℃。加熱後以2.56份之2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫溶於22份之已除氣蒸餾水中，於約25小時之時程之一定速率加入。在開始加入起始劑後第4、5、6、7.3及9小時分別以30.0、30.0、100.0、60.0，與50.0份之已除氣蒸餾水逐次加入。約在起始劑完全加入後1小時，用空氣覆蓋混合物使冷卻至室溫。用SEC量測生成物得重量平均分子量(Mw)約為473,000而多分散性為13.8。用碳13NMR分析知93% (莫耳基)以上之單體已被聚合。

實施例 9

一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成水溶性共聚物，其單體間莫耳比為6:4 (DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

以161.7份60重量%之二烯丙基二甲基氯化銨水溶液與107.3份49.8重量%之二烯丙基氯化銨水溶液用氮除氣約30分鐘。除氣後之溶液在攪拌中加熱至70℃。加熱後以2.56份2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫溶於23份已除氣蒸餾水中，並以一定速率經過約29小時加入。在

五、發明說明(23)

開始加入起始劑後約7小時後加入150.0份之已除氣蒸餾水。起始劑完全加入後約1小時，以空氣覆蓋混合物。用SEC量測生成物得重量平均分子量(Mw)約為414,000而多分散性為9.7。用碳13NMR分析知90% (莫耳基)之單體已被聚合。

實施例10

一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成之水溶性共聚物，其單體間莫耳比為8:2 (DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

以215.6份60重量%之二烯丙基二甲基氯化銨水溶液與53.6份49.8重量%之二烯丙基氯化銨水溶液用氮除氣約30分鐘。除氣後之溶液在攪拌中加熱至70℃。加熱後以2.56份之2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫溶於23份已除氣蒸餾水中，以一定速率經約27.23小時加入。在開始加入起始劑後第4.3、5.5、6.5與9小時分別以62.5、62.0、62.0和80.0份已除氣蒸餾水逐批加入。起始劑完全加入後約1小時，用空氣覆蓋混合物，使冷卻至室溫。用SEC量測生成物得重量平均分子量(Mw)約為424,000而多分散性為11.4。用碳13NMR分析知91% (莫耳基)之單體已被聚合。

實施例11(比較例)

一由二烯丙基二甲基氯化銨所成均聚物(100:0莫耳比之DADMAC:DAA、HCl)在此比較例11中製備。

以269.5份60重量%之二烯丙基二甲基氯化銨水溶液

五、發明說明(24)

用氮除氣約30分鐘。除氣後溶液在攪拌中加熱至70℃。加熱後，以2.56份2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫溶於23份已除氣蒸餾水中經25.7小時以一定速率加入。在開始加入起始劑後約於第1.5、1.7和4.3小時分別加入123.0、120.6和59.2份已除氣蒸餾水。約在起始劑完全加入後1小時，用空氣覆蓋混合物並使冷卻至室溫。用SEC量測得生成物之重量平均分子量(Mw)約為385,000而多分散性為12.9。用碳13NMR分析知95%(莫耳基)之單體已被聚合。

實施例12

一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成水溶性共聚物，其單體間莫耳比為7:3(DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

以94.3份60重量%之二烯丙基二甲基氯化銨水溶液與40.4份49.6重量%之二烯丙基氯化銨水溶液用氮除氣約30分鐘並加熱至40℃。除氣後之溶液在攪拌中加熱至70℃。加熱後以2.56份2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫溶於20份已除氣蒸餾水中，並以一定速率經過約21.7小時加入。在開始加入起始劑後約7及4.5小時後分別加入30.0份之已除氣蒸餾水。起始劑完全加入後約1小時，以空氣覆蓋混合物，並加入23.6份之水。用SEC量測生成物得重量平均分子量(Mw)約為387,000而多分散性為12.2。用碳13NMR分析知98%(莫耳基)之單體已被聚合。

五、發明說明 (25)

實施例 13

一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成之水溶性共聚物，其單體間莫耳比為 3:7 (DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

以 40.5 份 60 重量% 之二烯丙基二甲基氯化銨水溶液與 94.2 份 49.6 重量% 之二烯丙基氯化銨水溶液用氮除氣約 30 分鐘，其間並加熱至 40℃。除氣後之溶液在攪拌中加熱至 70℃。加熱後以 2.56 份之 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫溶於 20 份已除氣蒸餾水中，以一定速率經約 27.5 小時加入。在開始加入起始劑後第 7、8 與 11 小時分別以 30.0、50.0 和 20.0 份已除氣蒸餾水逐批加入。起始劑完全加入後約 0.52 小時，用空氣覆蓋混合物，使冷卻至室溫。用 SEC 量測生成物得重量平均分子量 (M_w) 約為 347,000 而多分散性為 12.5。用碳 13NMR 分析知 96% (莫耳基) 之單體已被聚合。

實施例 14 (比較例)

一由二烯丙基氯化銨所成均聚物 (0:100 莫耳比之 DADMAC:DAA、HCl) 在此比較例 14 中製備。

以 268.1 份 49.8 重量% 之二烯丙基二甲基氯化銨水溶液用氮除氣約 30 分鐘。除氣後溶液在攪拌中加熱至 70℃。加熱後，以 3.84 份 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫溶於 33 份已除氣蒸餾水中經 24 小時以一定速率加入。在開始加入起始劑後約於第 21.5 和 24 小時分別加入 50.0 和 50.0 份已除氣蒸餾水。約在起始劑完全加入後 16 小時，

五、發明說明 (26)

用空氣覆蓋混合物並使冷卻至室溫。用SEC量測得生成物之重量平均分子量(Mw)約為385,000而多分散性為13。用碳13NMR分析知86% (莫耳基)之單體已被聚合。

實施例 15

一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成之水溶性共聚物，其單體間莫耳比為5:5 (DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

以134.7份60重量%之二烯丙基二甲基氯化銨水溶液與134.3份49.7重量%之二烯丙基氯化銨水溶液用氮除氣約30分鐘，其間並加熱至40℃。除氣後之溶液在攪拌中加熱至70℃。加熱後以2.56份之2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫溶於22份已除氣蒸餾水中，以一定速率經約25小時加入。在開始加入起始劑後第11、11.5、12、12.5、13.5、14和15.5小時分別以19.4、30.0、29.7、46.9、30.4、19.3和31.3份已除氣蒸餾水逐批加入。起始劑完全加入後加入400份水，用空氣覆蓋混合物，使冷卻至室溫。用SEC量測生成物得重量平均分子量(Mw)約為399,000而多分散性為8.1。用碳13NMR分析知79% (莫耳基)之單體已被聚合。

實施例 16

一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成水溶性共聚物，其單體間莫耳比為5:5 (DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

以67.3份60重量%之二烯丙基二甲基氯化銨水溶液與

五、發明說明(27)

66.8份 50.0重量% 之二烯丙基氯化銨水溶液再加 7 份蒸餾水，溶液在攪拌中加熱至 55℃。加熱後用氮除氣約 30 分鐘。以 0.68份之 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫溶於 5 份已除氣蒸餾水中，並經約 1 分鐘加入。再於約 1 及 2 小時後分別加入 35 及 66 份之已除氣蒸餾水。再攪拌混合物 3 小時冷卻至 30℃，以空氣吹沖 30 分鐘。用 SEC 量測生成物得重量平均分子量(Mw)約為 277,000 而多分散性為 3.6。用碳 13NMR 分析知 50% (莫耳基)之單體已被聚合。

實施例 17

一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成水溶性共聚物，其單體間莫耳比為 3:7 (DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

以 40.5 份 60 重量% 之二烯丙基二甲基氯化銨水溶液與 93.5 份 50.0 重量% 之二烯丙基氯化銨水溶液與 2 份蒸餾水在攪拌中加熱至 55℃。加熱後，用氮除氣約 30 分鐘。以 0.68 份之 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫經 5 份已除氣蒸餾水中，然後經過 1 分鐘中加入。約 0.75 小時後加入 38 份之已除氣蒸餾水。再將混合物攪拌 3 小時，冷卻至 30℃，以空氣沖吹混合物 30 分鐘。用 SEC 量測生成物得重量平均分子量(Mw)約為 392,000 而多分散性為 5.8。用碳 13NMR 分析知 50% (莫耳基)之單體已被聚合。

實施例 18

一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成之

五、發明說明 (28)

水溶性共聚物，其單體間莫耳比為 1:9 (DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

以 13.5 份 60 重量% 之二烯丙基二甲基氯化銨水溶液與 120.2 份 50.0 重量% 之二烯丙基氯化銨水溶液，和 3 份蒸餾水在攪拌中加熱至 55℃。加熱後，用氮除氣約 30 分鐘。以 0.68 份之 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫溶於 5 份已除氣蒸餾水中，經過 1 分鐘之時間加入。續再攪拌 4.5 小時，冷卻至 30℃，用空氣沖吹混合物 30 分鐘。用 SEC 量測生成物得重量平均分子量 (Mw) 約為 332,000 而多分散性為 5.4。用碳 13NMR 分析知 40% (莫耳基) 之單體已被聚合。

實施例 19-22 舉例說明有寬廣重量平均分子量範圍之聚合反應生成物之製備，但單體莫耳比為一定。

實施例 19

一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成之水溶性共聚物，其單體間莫耳比為 3:7 (DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

將 20 份已除氣之蒸餾水加熱至 70℃，以 40.5 份在水中為 60 重量% 之二烯丙基二甲基氯化銨，94.2 份在水中為 49.6 重量% 之二烯丙基氯化銨和 2.56 份之 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫，於 20 份水中用氮氫除氣約 30 分鐘。將該混合物於經過 60 小時之時間中加至 70℃ 之水。起始劑加完後約 4 小時，使溶液冷卻至室溫。用 SEC 量測生成物得重量平均分子量 (Mw) 為約 58,000 而多分散性為

五、發明說明 (29)

2.8。用碳 13NMR 分析知 75% (莫耳基) 之單體已被聚合。

實施例 20

一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成之水溶性共聚物，其單體間莫耳比為 3:7 (DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

以 40.5 份 60 重量% 之二烯丙基二甲基氯化銨水溶液與 94.2 份 49.6 重量% 之二烯丙基氯化銨水溶液用氮除氣約 30 分鐘，其間並將溶液加熱至 40℃。將已除氣溶液在攪拌中加熱至 70℃，加熱後以 2.56 份之 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫溶於 20 份已除氣蒸餾水中，經過 27 分鐘期間加入。起始劑加完後約 46 小時，使溶液冷卻至室溫。用 SEC 量測生成物得重量平均分子量 (M_w) 約為 88,000 而多分散性為 3.7。用碳 13NMR 分析知 82% (莫耳基) 之單體已被聚合。

實施例 21

另一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成水溶性共聚物，其單體間莫耳比為 3:7 (DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

以 40.5 份 60 重量% 之二烯丙基二甲基氯化銨水溶液與 94.0 份 49.7 重量% 之二烯丙基氯化銨水溶液用氮除氣約 30 分鐘，其間並將溶液加熱至 40℃。除氣後之溶液在攪拌中加熱至 70℃，加熱後以 0.64 份之 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫溶於 5 份已除氣蒸餾水中，並以一定速率經過約 28.5 小時加入。起始劑完全加入後約 1 小時，

五、發明說明 (30)

將溶液冷卻至室溫。用 SEC 量測生成物得重量平均分子量 (M_w) 約為 133,000 而多分散性為 3.3。用碳 13NMR 分析知 38% (莫耳基) 之單體已被聚合。

實施例 22

另一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成水溶性共聚物，其單體間莫耳比為 3:7 (DADMAC:DAA、HCl)，製備如下。

以 40.5 份 60 重量% 之二烯丙基二甲基氯化銨水溶液與 94.0 份 49.7 重量% 之二烯丙基氯化銨水溶液及 5 份蒸餾水用氮除氣約 30 分鐘，其間並將溶液加熱至 55℃。以 0.32 份之 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫溶於 2.5 份已除氣蒸餾水中，於經過 3 分鐘之時間加入。3 小時後，以 0.16 份後另加之 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙烷)氯化氫溶於 1.75 份已除氣蒸餾水中，於經過 2 分鐘中加入。5 小時後，用空氣沖吹溶液並使冷卻至室溫。用 SEC 量測得生成物之重量平均分子量 (M_w) 約為 283,000 而多分散性為 4.3。用碳 13NMR 分析知 16% (莫耳基) 之單體已被聚合。

實施例 23

一由二烯丙基二甲基氯化銨與二烯丙基氯化銨所成水溶性共聚物，其單體間莫耳比為 8:2 (DADMAC:DAA、HCl)，是在聚合反應中使用複合起始劑而製備。

以 199.38 份 65 重量% 之二烯丙基二甲基氯化銨與 39.12 份 68 重量% 之二烯丙基氯化銨於水中用氮除氣 60 分鐘，並於攪拌中加熱 70℃。以 1.25 份 2,2'-偶氮雙(2-脞基丙

五、發明說明 (31)

烷)氯化氫溶於12.5份之除氣蒸餾水中，經過3小時以恆定速率加入。起始劑加完後，以37.5份10%之過硫酸銨溶液充份混入反應溶液中。停止攪拌並將溶液加熱至95℃，維持3小時。然後用水稀釋混合物至達20%固體，後冷卻至約25℃。用SEC量測生成物得重量平均分子量(M_w)為448,000而多分散性為11.2。用碳13NMR分析知87% (莫耳基)之單體已被聚合。

以下各實施例說明本發明聚合反應生成物用作增強紙品上膠性質之功能特徵。

一般造紙程序

下列實施例24-28所述紙之製備，利用以下之一般程序。

下述實施例24-31與35-38，紙上膠劑與上膠增強劑是以內加方式(與表面施用方法相反)施行。在這些實施例中，以先導級長網造紙機操作製成基礎重量為65克/平方公尺之紙。包括紙上膠劑與上膠增強劑等各種化學添加物在操作造紙機時加入紙之配料(紙漿與填料)中。供料方式，所用化學添加物以及其被引入各點均有註記。化學添加物之加入水準是以紙之配料乾燥重量之百分比表示。

下述實施例32-34利用表面施用方法在標準65克/平方米基礎重量牛皮紙上用化學添加物作表面處理(如各實施例所記載)，包括上膠劑和上膠增強劑。實施例32-34所用之紙如下，是用先導級長網造紙機以70:30之

五、發明說明 (32)

漂白硬木：漂白軟木紙漿打成 425mL 加拿大標準濾水 (TAPPI 標準 T722)。紙中含有 12 重量 % 沉澱酸鈣填料。

實施例 24

用兩種市售不同之上膠劑，在上膠之紙中採用若干不同水準評估實施例 1 所得聚合反應生成物之功能。市售之上膠增強劑亦列入評估範圍以作為本發明聚合反應生成之上膠增強劑之功能指標。一控制試樣，其中未用上膠增強劑，亦在評估之列。

所用市售上膠劑為 Preci[®] 2000 紙上膠劑 (Hercules 公司，懷明頓，德拉威爾州)，一種水性澱粉穩定之反應性鹼質上膠擴散液，和 Hercon[®] 70 紙上膠劑 (Hercules 公司，懷明頓，德拉威爾州)，一種水性烷基烯酮二聚物上膠擴散液。Preci[®] 2000 上膠劑是以 0.09 重量 % 之濃度受評估，而 Hercon[®] 70 則以 0.06 重量 % 和 0.07 重量 % 兩種濃度評估。在本實施例及後續各實施例中所有上膠劑濃度均以造紙供料乾重量為基礎。

三種市售而為現行技術之上膠增強劑被採用以供比較：

Reten[®] 203 樹脂 (Hercules 公司，懷明頓，德拉威爾州) — 一種二烯丙基二甲基氯化銨之均聚物；

Reten[®] 204 樹脂 (Hercules 公司，懷明頓，德拉威爾州) — 一種聚胺 / 氯甲代氧丙環之聚合物；及

Reten[®] 201 (Hercules 公司，懷明頓，德拉威爾州) — 一種低分子量、高電荷密度之聚胺 / 氯甲代氧丙烷聚合物。

五、發明說明(33)

對每一種上膠劑評估上膠增強劑在三種不同濃度所用參數組合列下如表1。在本實施例及後續各實施例中所有上膠增強劑之濃度均基於造紙供料乾重量計算。

先導形長網造紙機是以70:30之漂白硬木:漂白軟木紙配料打至417ML加拿大標準泔水度。紙配料在供所有內加物用之一定水平櫃中對紙配料用蒸汽加熱至44℃,但另有指明者除外。添加物包括20重量%之沉澱碳酸鈣填料,加於機櫃之中,0.1重量%之明礬加於扇形泵浦入口,0.02重量%持著助劑(高重量平均分子量 10^7)之丙烯酸酯:丙烯醯胺(3:7)聚合物)加於扇形泵浦出口,0.4重量%之陽離子澱粉加於第一混合箱,紙上膠劑加於第二混合箱而上膠增強劑亦加於第二混合箱。系統之pH值保持8.2。

下列表1綜合各項結果,所有本實施例各項評估用Hercules上膠試驗(HST)測試(用甲酸1%水溶液及茶酚綠染料,對80%反射終點),各項結果證明本發明聚合反應生成物在各種上膠劑與增強劑所有各種濃度水準中獲得明確而一致之優異上膠性質。

五、發明說明(34)

表 1

上膠劑及其用量 (重量%)	上膠增強劑	上膠增強劑用量 (重量%)	HST 上膠性質 (秒)
Precis [®] 2000 0.09	無	0	7
Precis [®] 2000 0.09	Reten [®] 203	0.0225	26
Precis [®] 2000 0.09	Reten [®] 204	0.0225	38
Precis [®] 2000 0.09	實施例 1 共聚物	0.0225	42
Precis [®] 2000 0.09	Reten [®] 203	0.045	66
Precis [®] 2000 0.09	Reten [®] 204	0.045	59
Precis [®] 2000 0.09	實施例 1 共聚物	0.045	116
Precis [®] 2000 0.09	Reten [®] 203	0.09	140
Precis [®] 2000 0.09	Reten [®] 204	0.09	89
Precis [®] 2000 0.09	實施例 1 共聚物	0.09	209
Hercon [®] 70 0.06	無	0	1
Hercon [®] 70 0.06	Reten [®] 201	0.015	4

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (35)

表 1 (續)

上膠劑及其用量 (重量%)	上膠增強劑	上膠增強劑用量 (重量%)	HST 上膠性質 (秒)
Hercon [®] 70 0.06	實施例 1 共聚物	0.015	6
Hercon [®] 70 0.06	Reten [®] 201	0.03	4
Hercon [®] 70 0.06	實施例 1 共聚物	0.03	53
Hercon [®] 70 0.06	Reten [®] 201	0.06	4
Hercon [®] 70 0.06	實施例 1 共聚物	0.06	206
Hercon [®] 70 0.06	無	0	3
Hercon [®] 70 0.06	Reten [®] 201	0.0175	15
Hercon [®] 70 0.06	實施例 1 共聚物	0.0175	61
Hercon [®] 70 0.06	Reten [®] 201	0.035	24
Hercon [®] 70 0.06	實施例 1 共聚物	0.035	133
Hercon [®] 70 0.06	Reten [®] 201	0.07	13
Hercon [®] 70 0.06	實施例 1 共聚物	0.07	284

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (36)

實施例 25

在本實施例中，進一步評估在上膠紙中實施例 1 所製聚合反應生成物以若干不同用量與市售上膠劑併用之功能。本實施例 25 所用造紙條件與實施例 24 不同。市售上膠增強劑再被列入評估範圍以提供本發明聚合反應生成之上膠增強劑之指標。一控制試樣，不用上膠增強劑者亦在評估之列。所用市售上膠劑為 Hercon[®] 70 紙上膠劑，是以 0.1 重量% 與 0.15 重量% 兩種濃度予以評定。

所用兩種市售上膠增強劑為 Reten[®] 203 樹脂和 Reten[®] 204 樹脂。

上膠增強劑以三種不同濃度評定，兩種是在一種上膠增強劑，而第三種則在較高之上膠劑用量評定，均見於下列表 2。

先導級長網造紙機是以紙配料為 50:25:15:10 之塗覆損紙：漂白硬木牛皮紙：漂白軟木牛皮紙：化學熱機紙漿操作。所用添加物包括 6 重量% 之沉澱碳酸鈣填料和 4 重量% 氧化鈦填料加於混拌櫃，0.2 重量% 之 Reten[®] 201 上膠增強劑 (Hercules 公司，懷明頓，德拉威爾州) 加於扇泵浦入口，0.02 重量% 之持著助劑 (高重量平均分子量 (2×10^7) 丙烯酸酯：丙烯醯胺 (3:7) 聚合物) 加於扇泵浦出口，0.7 重量% 之陽離子澱粉加於第一混合箱，紙上膠劑加於第一混合箱而上膠增強劑加於第二混合箱。系統 pH 值保持 8.2。

下列表 2 綜合本實施例評估製成上膠紙後立即用

五、發明說明 (37)

Hercules上膠試驗及經過七日陳化後再行試驗所得量測結果。此等結果證明使用本發明上反應生成物在所用上膠劑與上膠增強劑之所有濃度中獲得增進之上膠效率與性質增進之速率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (38)

表 2

上膠劑及其用量 (重量%)	上膠增強劑	上膠增強劑 劑 用 量 (重量%)	HST 上膠性質: 成紙後直接測試 (秒)	HST 上膠性質: 成紙後陳化七天 (秒)
Hercon [®] 70 0.01	無	0	4	59
Hercon [®] 70 0.01	Reten [®] 204	0.033	3	78
Hercon [®] 70 0.1	Reten [®] 203	0.033	9	81
Hercon [®] 70 0.1	實施例1 共聚物	0.033	11	106
Hercon [®] 70 0.1	Reten [®] 204	0.067	6	105
Hercon [®] 70 0.1	Reten [®] 203	0.067	12	97
Hercon [®] 70 0.1	實施例1 共聚物	0.067	49	115
Hercon [®] 70 0.15	無	0	21	181
Hercon [®] 70 0.15	Reten [®] 204	0.1	36	234
Hercon [®] 70 0.15	Reten [®] 203	0.1	58	215
Hercon [®] 70 0.15	實施例1 共聚物	0.1	139	294

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (39)

實施例 26

在本實施例中，再對實施例 1 製得之聚合反應生成物在用 Preci^s® 2000 紙上膠劑製成上膠紙時作為上膠增強劑之功能進行評估。為供比對，在不用任何上膠增強劑時，上膠劑以四種不同用量，作為控制試樣以判斷本發明聚合反應生成物以單一用量時之功能效果。

造紙系統仍用實施例 24 所述者，但紙配料中有 50% 為再生白新開紙。

下列表 3 綜合上膠紙製成後立即以 HST 測試及於隨後將上膠紙陳化 28 天後進行所得之結果。這些結果證明本發明聚合反應生成物之增強劑加速上膠性質展現之速率，並增進上膠效率。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(40)

表3

上膠劑及其用量 (重量%)	上膠增強劑	上膠增強劑 劑 用 量 (重量%)	HST 上膠性質: 紙製成後立即測 試 (秒)	HST 上膠性質: 陳化七週後測試 (秒)	製成紙後直接顯 現上膠性質之百 分比
Precis [®] 2000 0.20	無	0	5	8	63
Precis [®] 2000 0.25	無	0	7	28	25
Precis [®] 2000 0.30	無	0	7	73	10
Precis [®] 2000 0.40	無	0	6	333	2
Precis [®] 2000 0.20	實施例1 共聚物	0.05	36	39	92
Precis [®] 2000 0.20	實施例1 共聚物	0.1	157	148	100
Precis [®] 2000 0.20	實施例1 共聚物	0.2	239	199	100

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (41)

實施例 27

在本實施例中，聚合反應生成物以兩種不同之狀況比較其在上膠紙中作為上膠增強劑之功能。

為供比較，不含增強劑（在兩種上膠劑用量中）之上膠紙與含兩種含不同上膠增強劑之上膠紙均列入評估。

各項上膠紙用 Hercon[®] 70 上膠劑。造紙程序與實施例 24 所述者相同，但用 15 重量% 之黏土填料（替代沉澱碳酸鈣填料）和 0.5 重量% 之陽離子澱粉加入（代替 0.4 重量%）。系統 pH 值維持 7.1，因為原用之沉澱碳酸鈣填料已經黏土材料所取代。

在本實施例中所利用聚合反應生成物是製自 9:1 莫耳比 (DADMAC:DAA、HCl) 於第一種狀況，而製自 7:3 莫耳比之 DADMAC:DAA、HCl 者用於第二種狀況，分別如實施例 4 與 5。

兩種市售上膠增強劑用於比較目的者為 Reten[®] 203 樹脂和 Reten[®] 204 樹脂。

下列表 4，對所製成上膠紙，用 Hercules 上膠試驗於成紙後分別立即測試並於隨即作七天陳化後執行，綜合各項測試結果。這些結果證明使用本發明聚合反應生成物作為上膠增強劑，在上膠紙製成之時，與經七日陳化之後所得上膠性質比較，能提供高百分比之根本上膠性質。表 4 之數據亦顯示用本發明上膠增強劑加快上膠性質顯現之速率。

五、發明說明 (42)

表4

上膠劑及其用量 (重量%)	上膠增強劑	上膠增強劑 劑 用 量 (重量%)	HST 上膠性質: 成紙直接測試 (秒)	HST 上膠性質: 紙經七日陳化後 測試 (秒)	製成紙後直接顯 現上膠性質之百 分比
Hercon [®] 70 0.10	無	0	0	2	0
Hercon [®] 70 0.10	無	0	4	1063	0.4
Hercon [®] 70 0.10	Reten [®] 204	0.15	1	1047	1
Hercon [®] 70 0.10	Reten [®] 204	0.15	34	389	9
Hercon [®] 70 0.10	實施例4 共 聚物 9:1 DADMAC: DAA、HCl	0.12	121	722	17
Hercon [®] 70 0.10	實施例5 共 聚物 7:3 DADMAC: DAA、HCl	0.12	273	1002	27

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (43)

實施例 28

在本實施例中，進一步證明實施例 1 製成聚合反應生成物在不同於實施例 25-27 之造紙系統但近似實施例 24 所利用者所發生之功能。

實施例 1 聚合反應生成物被以三種不同濃度用作上膠增強劑，如下列表 5 所示，配合本實施例所用市售上膠劑 Preci[®] 2000 之兩種不同用量。控制試樣，不用上膠增強劑。但亦包含使用市售上膠劑之兩種用量。

在先導級長網造紙機中，操作所用配料為 70:30 之漂白硬木：漂白軟木，打至 417 mL 以加拿大標準之濾水度。所用添加物包括 5 重量% 之沉澱碳酸鈣填料加於第三混合箱，0.1 重量% 之明礬加於扇泵入口，0.02 重量% 之持著助劑（高重量平均分子量 (10^7) 丙烯酸酯：丙烯醯胺 (3:7) 聚合物) 加於扇泵出口，Preci[®] 2000 紙上膠劑加於第二混合箱，而上膠增強劑也加於第二混合箱。

下列表 5，對於製成上膠紙，用 Hercules 上膠試驗，於成紙後立即測試，並於隨即作 28 天陳化後執行，綜合各項測試結果。這些結果證明使用本發明聚合反應生成物作為上膠增強劑，在較低之上膠劑濃度時提供良好之上膠性質效率，並且加快上膠性質之顯現速率。

五、發明說明 (44)

表 5

上膠劑及其用量 (重量%)	上膠增強劑	上膠增強劑 劑 用 量 (重量%)	HST 上膠性質: 製成紙直接測試 (秒)	HST 上膠性質: 製成紙經28天陳 化後測試 (秒)
Precis [®] 2000 0.09	無	0	2	59
Precis [®] 2000 0.09	實施例1 共聚物	0.0255	55	147
Precis [®] 2000 0.09	實施例1 共聚物	0.045	163	214
Precis [®] 2000 0.09	實施例1 共聚物	0.09	306	309
Precis [®] 2000 0.06	無	0	0	1
Precis [®] 2000 0.06	實施例1 共聚物	0.0255	2	14
Precis [®] 2000 0.06	實施例1 共聚物	0.045	49	72
Precis [®] 2000 0.06	實施例1 共聚物	0.09	152	196

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (45)

實施例 29

在本實施例中，評估以實施例 10 製成之聚合反應生成物作為上膠增強劑之功能，其係與三種不同之市售上膠劑併用，所用上膠增強劑和每一種上膠劑之用量在各項評估中均為相同。一控制試樣，不用上膠增強劑，然仍分別含有評估之三種上膠劑。

造紙系統與實施例 28 所述者相同。

三種所用上膠劑，各用 0.06 重量%，為 Preci[®] 2000 上膠劑，烯基琥珀酸酐 (ASA)，和 Hercon[®] 70 上膠劑。實施例 10 之聚合反應生成物以 0.06 重量% 之濃度用作上膠增強劑。

下列表 6，綜合以 Hercules 上膠試驗在上膠紙製時立即測試之各項結果。這些結果證明使用本發明上膠增強劑在配合各該三種上膠劑而作評估時，對上膠性質之獲益有所增進。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(46)

表 6

上膠劑及其用量 (重量%)	上膠增強劑	上膠增強劑用量 (重量%)	HST 上膠性質 (秒)
Precis [®] 2000 0.06	無	0	2
Precis [®] 2000 0.06	實施例 10 共聚物	0.06	98
0.06 ASA	無	0	6
0.06 ASA	實施例 10 共聚物	0.06	17
Hercon [®] 70 0.06	無	0	2
Hercon [®] 70 0.06	實施例 10 共聚物	0.06	116

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(47)

實施例 30

在本實施例中，聚合反應生成物之三種不同狀況用作上膠增強劑而予評估，反應生成物所含單體莫耳比之範圍由 8:2 至 9:1 之 DADMAC:DAA、HCl。比對在實施例 27 中，對聚合反應生成物中兩單體莫耳比為 9:1 與 7:3。此三種生成物被評估以三種不同濃度（對三種生成物之每一種）成為上膠增強劑配合用 0.075 重量% 之 Preci[®] 2000 上膠劑於紙中上膠。一控制試樣，不用上膠增強劑，也在評估之列。

在本實施例中所用聚合反應生成物分別以 90:10、85:15 及 80:20 之 DADMAC:DAA、HCl 莫耳比製成。各聚合反應生成物之製備如實施例 8（90:10 莫耳比）、7（85:15 莫耳比）和 6（80:20 莫耳比）。這些反應生成物各以三種濃度 0.019 重量%、0.038 重量% 和 0.075 重量% 作為上膠增強劑。

造紙程序同實施例 24 所述。

下列表 7 綜合 Hercules 上膠試驗量測之結果，得自上膠紙於製時立即測試。這些結果證明莫耳比自 8:2 至 9:1 之聚合反應生成物，對未評估所用條件，在此比率範圍之中提供大約相當之上膠性質之增進程度。

五、發明說明 (48)

表 7

上膠劑及其用量 (重量%)	共聚物上膠增強劑 DADMAC:DAA、HCl 莫耳比	上膠增強劑用量 (重量%)	HST 上膠性質 (秒)
Precis [®] 2000 0.75		0	10
Precis [®] 2000 0.75	9:1	0.019	34
Precis [®] 2000 0.75	8.5:1.5	0.019	30
Precis [®] 2000 0.75	8:2	0.019	38
Precis [®] 2000 0.75	9:1	0.038	65
Precis [®] 2000 0.75	8.5:1.5	0.038	74
Precis [®] 2000 0.75	8:2	0.038	82
Precis [®] 2000 0.75	9:1	0.075	179
Precis [®] 2000 0.75	8.5:1.5	0.075	122
Precis [®] 2000 0.75	8:2	0.075	205

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (49)

實施例 31

本實施例利用之聚合反應生成物是由兩種不同單體莫耳比所製成，為 6:4 與 8:2 之 DADMAC:DAA、HCl。

此等聚合反應生成物是依實施例 9 (6:4 莫耳比) 和實施例 1 (8:2 莫耳比) 所述製成。這些反應生成物是以 0.055 重量% 和 0.085 重量% 兩種濃度被用作上膠增強劑。

本實施例所用上膠劑，為如實施例 30 所用 Preci^s® 2000，以兩種不同用量，0.11 重量% 和 0.2 重量% 施用。各控制試樣所用上膠劑用量較高而為 0.16 重量% 和 0.3 重量%，但不用上膠增強劑，一併列入評估。

造紙程序和紙之配料與實施例 30 不同而如下述。

先導紙長網造紙機所用紙配料為 45:55 之回收片狀況紙料：回收之後消耗高級紙。所用添加劑包括 20 重量% 之沉澱碳酸鈣填料加於第三混合箱，0.01 重量% (高重量平均分子量 (10⁷) 丙烯酸酯 / 丙烯醯胺 (3:7) 聚合物) 之持著助劑加於扇泵出口，0.7 重量% 之陽離子澱粉加於第一混合物，Preci^s® 2000 紙上膠劑亦加於第一混合箱，而上膠增強劑加於第二混合箱。

下列表 8 綜合由 Hercules 上膠試驗測的之各項結果，其係於製成紙時立即測試者，並於將紙陳化七天後再測試之所得。這些結果證明單體莫耳比為 8:2 之聚合反應生成物對上膠性質之加速較快，其如在上膠紙製成之時兩種比例 (8:2 與 6:4) 之上膠性質水準所顯示。整體上膠性質在採用本發明上膠增強劑者，對經陳化之紙，兩種單體莫耳比所表現者相當。

五、發明說明(50)

表8

上膠劑及其用量 (重量%)	共聚物上膠增強劑 DADMAC:DAA、HCl 莫耳比	上膠增強劑 劑用量 (重量%)	HST 上膠性質: 製成紙直接測試 (秒)	HST 上膠性質: 製成紙經七天陳 化後測試(秒)
Precis [®] 2000 0.165	NA	0	1	6
Precis [®] 2000 0.11	6:4	0.055	13	15
Precis [®] 2000 0.11	8:2	0.055	20	20
Precis [®] 2000 0.3	NA	0	4	25
Precis [®] 2000 0.2	6:4	0.085	145	123
Precis [®] 2000 0.2	8:2	0.085	171	130

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(51)

實施例 32

本實施例 32 與後續兩實施例與先前之實施例 24-31 不同之處在為上膠劑與上膠增強劑均於紙製成後對紙作表面處理而施用。此等實施例所用預成型紙之敘述已見於前記造紙一般程序。

在本實施例 32 中，本發明聚合反應生成物被證明對預成紙表面之施用為有效之上膠增強劑。本實施例包括對含有單體莫耳比 DADMAC:DAA、HCl 範圍由 1:9 至 9:1 之聚合反應生成物之評估。

聚合反應生成物製備方法如先前各實施例，用下列之 DADMAC:DAA、HCl 之莫耳比，其如表 9 第二欄括符內所示 9:1, 8:2, 6:4, 5:5 及 1:9。這些反應生成物以 0.04 重量% 和 0.05 重量% 之兩種濃度作為上膠增強劑施加於預形製紙上，如下列表 9。兩種控制試樣為均聚合反應生成物，其莫耳比 DADMAC:DAA、HCl 為 100:0 與 0:100 (依比較例 11 與 14 所述製成)，亦以 0.04 重量% 用量作為上膠增強劑以供比較。

預形製紙之表面處理進行如下。紙條通過一實驗室用單夾雙輥坑型上膠輥，其中含有一化學添加物之稀水溶液、乳液或分散液，即為上膠劑或上膠增強劑。紙隨即在滾轉鼓型乾燥機之毛布與不銹鋼之間乾燥，其溫度為 82℃，為時 20 秒。

用上膠劑與上膠增強劑對紙作表面處理時，先以上膠增強劑之水溶液施用，然後用上膠劑之水溶液施於先塗

五、發明說明 (52)

增強劑而已乾之紙上，第二次施加之程序與前者相同。在受表面處理之紙上化學添加物之用量是依紙條所吸取水性介質之重量計算。

在本實施例中所用市售上膠劑為 Hercon[®] 70 上膠劑以 0.01 重量 % 和 0.118 重量 % 兩種濃度施用。各控制試樣施用上膠劑而不用上膠增強劑，亦在評估之列。

下列表 9 綜合 Hercules 上膠試驗之結果，其係測自表面處理上膠紙乾燥後立即執行，以及在其後將上膠紙陳化七日後測定。所得結果證明當以各種莫耳比作表面處理施加於預形製紙上，聚合反應生成物對提昇上膠性質有高度功效。在數據中也顯示當本發明上膠增強劑用於預形上膠紙作表面處理也加速顯現上膠性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(53)

表9

上膠劑及其用量 (重量%)	共聚物上膠增強劑 DADMAC:DAA、HCl 莫耳比 (實施例)	上膠增強劑 劑用量 (重量%)	HST 上膠性質: 製成紙乾後直接 測試 (秒)	HST 上膠性質: 紙經七日陳化後 測試 (秒)	紙製成後直接 顯現上膠性質 之百分比
Hercon [®] 70 0.10	NA	0	2	112	2
Hercon [®] 70 0.10	100:0 (11)	0.04	46	52	88
Hercon [®] 70 0.10	8:2 (10)	0.04	136	190	72
Hercon [®] 70 0.10	7:3 (12)	0.04	145	167	87
Hercon [®] 70 0.10	6:4 (9)	0.04	173	193	90
Hercon [®] 70 0.10	5:5 (15)	0.04	146	179	82
Hercon [®] 70 0.10	3:7 (13)	0.04	96	151	64
Hercon [®] 70 0.10	0:100 (14)	0.04	45	51	88
Hercon [®] 70 0.118	NA	0	10	124	6
Hercon [®] 70 0.118	9:1 (4)	0.05	169	185	91
Hercon [®] 70 0.118	7:3 (5)	0.05	227	227	100
Hercon [®] 70 0.118	5:5 (16)	0.05	96	224	43
Hercon [®] 70 0.118	NA (17)	0.05	66	219	30
Hercon [®] 70 0.118	1:9 (18)	0.05	32	182	18

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(54)

實施例 3.3

本實施例 3.3 相似於實施例 3.2 再於表面處理程序中評估上膠增強劑。在本實施例中，本發明聚合反應生成物被證明其聚合物分子量之寬廣範圍中為有效之上膠增強劑。

聚合反應生成物之製備如實施例 17 與 19-22 所述，所用單體莫耳比 DADMAC:DAA、HCl 為 3:7。聚合物分子量在所試五種反應生成物中之範圍為自 58,000 至 392,000，其係以粒度排拒色層分析法測定者。在下列表 10 中，各製備實施例列於第 2 欄之括弧內。反應生成物是以 0.04 重量% 作為上膠增強劑施於已上膠之預形製紙上。

表面施用程序如實施例 3.2 所述。市售上膠劑仍為 Hercon[®] 70 上膠劑，用 0.10 重量% 施於預形紙上。一控制試樣有上膠劑而無上膠上膠劑，亦為評估之列。

下列表 10 綜合用 Hercules 上膠試驗測得之結果，其係在經表面處理之上膠紙被乾燥後立即測試，以及將上膠紙經七天陳化後測試之所得。結果證明聚合反應生成物在所評估聚合物分子量範圍內對提昇上膠性質與加速上膠性質顯現上均有高度效果。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (55)

表10

上膠劑及其用量 (重量%)	共聚物上膠增強劑 (DADMAC:DAA、HCl =3:7 莫耳比)之 重量平均分子量 (Mw) (實施例)	上膠增強劑 劑 用 量 (重量%)	HST 上膠性質: 製成紙後直接測 試 (秒)	HST 上膠性質: 紙經它天陳化後 測試 (秒)
Hercon [®] 70 0.10	NA	0	2	112
Hercon [®] 70 0.10	58,000 (19)	0.04	81	133
Hercon [®] 70 0.10	88,000 (20)	0.04	118	154
Hercon [®] 70 0.10	133,000 (21)	0.04	142	169
Hercon [®] 70 0.10	283,000 (22)	0.04	178	213
Hercon [®] 70 0.10	392,000 (17)	0.04	154	191

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(56)

實施例 34

在本實施例中，本發明聚合反應生成物被證明對經反應生成物表面處理之上膠紙能改良其印刷品質。

表面施用之程序如實施例 32 所述。例如，紙中亦含有經由內加方法造紙過程所加足量 Hercon[®] 70 上膠劑而經 Hercules 上膠試驗測定具有 39 秒之上膠性質。

該紙經用含有輕度氧化之玉米澱粉、Precis[®] 2000 上膠劑和上膠增強劑之分散液，在 60℃ 之溫度作表面處理。上膠增強劑為實施例 9 (DADMAC:DAA、HCl 莫耳比為 6:4) 之聚合反應生成物，並以 0.1 重量% 之濃度施於預形製紙上。市售上膠劑以 0.0125 重量% 和 0.025 重量% 兩種不同用量施加。玉米澱粉施用量為 5.4 重量%。

經表面處理之塗覆紙之評估用噴墨印機實施，印刷品質用目視印字解析度決定。印刷試樣以 10 種標準由 1-10 排列比較，以 1 為最高品質。

結果綜列於下方表 11，並證明使用本發明聚合反應生成物作為已上膠預形製紙之表面施加處理獲得較高之噴墨印刷品質。

五、發明說明 (57)

表 11

上膠劑及其用量 (重量%)	上膠增強劑	上膠增強劑用量 (重量%)	噴墨印刷品質
Precis [®] 2000 0.0125	無	0	7
Precis [®] 2000 0.0125	實施例 19 共聚物	0.1	3
Precis [®] 2000 0.025	無	0	5
Precis [®] 2000 0.025	實施例 19 共聚物	0.1	2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(58)

實施例 35

在本實施例中，如實施例 10 所述製成之聚合反應生成物，其在具有異於先前實施例所用參數之造紙系統中之功能獲得證明。

聚合反應生成物對 Hercon[®] 70 上膠劑之兩種不同用量，以兩種不同濃度作用上膠增強劑。上膠增強劑及市售上膠劑之用量見於下列表 12，為 0.07 重量% 與 0.105 重量% 之上膠增強劑配合 0.07 重量% 之 Hercon[®] 70 上膠劑，而以 0.06 重量% 與 0.09 重量% 之上膠增強劑配合 0.06 重量% 之 Hercon[®] 70 上膠劑。各控制試樣未用上膠增強劑，亦包含於所用市售上膠劑之兩種用量水準之中。

造紙程序及紙之配料如下。先導紙長網造紙機所用紙配料為 100% 回收空白新開紙而 pH 值為 6.9。所用添加物包括 0.1 重量% 明礬加於扇泵出口，0.02 重量% 之持著助劑（高分子量（ 10^7 ）之丙烯酸酯 / 丙烯醯胺（3:7）聚合物）加於扇泵出口，Precis[®] 2000 紙上膠劑加於第二混合箱。本實施例不用陽離子澱粉或填料。

下列表 12 綜合用 Hercules 上膠試驗測得之結果，其係於上膠紙製成之即時以及將上膠紙隨後陳化七天之後分別測試之所得。這些結果證明利用本發明聚合反應生成物作為上膠增強劑提供在以較低上膠劑濃度而能增進上膠劑效益之功效，而且加快上膠性質顯現之速率。此中教據和先前實施例之結果證明本發明聚合反應生成物在各種造紙狀況中均為一有效之上膠增強劑。

五、發明說明 (59)

表12

上膠劑及其用量 (重量%)	上膠增強劑	上膠增強劑 劑 用 量 (重量%)	HST 上膠性質： 製成紙後立即測 試 (秒)	HST 上膠性質： 紙經七日陳化後 測試 (秒)
Hercon [®] 70 0.07	無	0	2	71
Hercon [®] 70 0.07	實施例10 共聚物	0.07	5	123
Hercon [®] 70 0.07	實施例10 共聚物	0.105	9	208
Hercon [®] 70 0.06	無	0	3	13
Hercon [®] 70 0.06	實施例10 共聚物	0.06	8	35
Hercon [®] 70 0.06	實施例10 共聚物	0.09	22	65

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (60)

實施例 36

在本實施例中，本發明聚合反應生成物被證明為一有效之上膠增強劑，當與上膠劑分開加用或當其與上膠劑預混合加入均然。

聚合反應生成物是依實施例 1 所述製成而以三種不同濃度，0.023 重量%，0.047 重量% 和 0.095 重量% 作為上膠增強劑，配合單一用量為 0.08 重量% 之 Preci[®] 2000 上膠劑。一控制試樣，未用上膠增強劑，亦在評估之列。

造紙系統主要同實施例 24 所述。

在上膠增強劑與上膠劑混合時，所得水性分散液在 30℃ 之溫度儲存四週後保持穩定而未膠結。

下列表 13 綜合用 Hercules 上膠試驗測得之結果，其係於上膠紙製成之即時所測。這些結果顯示將上膠劑與上膠增強劑預混使用以及分開引入各成份，所得上膠性質並無差異。在此兩途徑中，本發明上膠增強劑提供上膠劑效率之改良，促成增進上膠性質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (59)

表13

上膠劑及其用量 (重量%)	上膠增強劑	上膠增強劑 劑 用 量 (重量%)	加入方法： 上膠劑及上膠層 強劑	HST 上膠性質： 紙製成後直接測 試 (秒)
Precis [®] 2000 0.08	無	0	空白	2
Precis [®] 2000 0.08	實施例1 共聚物	0.023	分開	28
Precis [®] 2000 0.08	實施例1 共聚物	0.023	預混	32
Precis [®] 2000 0.08	實施例1 共聚物	0.047	分開	109
Precis [®] 2000 0.08	實施例1 共聚物	0.047	預混	109
Precis [®] 2000 0.08	實施例1 共聚物	0.095	分開	195
Precis [®] 2000 0.08	實施例1 共聚物	0.095	預混	197

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(62)

實施例 37

在本實施例中，本發明之上膠增強劑用於一種通常會受上膠退化現象之紙系統，亦即其於一段時間後喪失上膠性質者。所用上膠增強劑為依實施例 1 所述製成之聚合反應生成物。

本實施例所用之紙與實施例 24 所述者相似但有若干差異。

先導級長網造紙機所操作之紙配料為 70:30 之漂白硬木：漂白軟木，打至 425 mL 加拿大標準濾水度。所用添加物包括 20 重量% 沉澱碳酸鈣填料加於第四混合箱，0.1 重量% 明礬加於扇泵入口，0.01 重量% 持著助劑（高重量平均分子量（ 10^7 ）丙烯酸酯／丙烯酸胺（3:7）聚合物）加於扇泵出口，0.4 重量% 之陽離子澱粉及紙上膠劑加於第二混合箱，而上膠增強劑加於第一混合箱。系統之 pH 值維持在 8.2。

所用市售上膠劑為 Preci[®] 2000 上膠劑，以兩種用量如 0.08 重量% 和 0.10 重量% 運用。所用上膠增強劑對上膠劑之每一種用量用兩種濃度，範圍由 0.04 重量% 至 0.1 重量%，列於下列表 14。控制試樣之上膠劑分為三種用量，範圍由 0.10 重量% 至 0.16 重量%，但未用任何上膠增強劑，亦在評估之列。

下列表 14 綜合用 Hercules 上膠試驗測得之結果，其係於紙製成時立即測試以及將上膠紙隨後陳化四星期再測試之所得。如各控制試樣之數據所示，上膠紙缺上膠增

五、發明說明(63)

強劑者將於陳化四星期後喪失其上膠性質之59-71%。
對上膠增強劑評估所得結果證明本發明聚合反應生成物
具備若干優點如：

- (i) 使用上膠增強劑時能增進原先之上膠性質
- (ii) 上膠性質之損失程度，亦即減損百分比，明顯降低；
- 及 (iii) 上膠性質損減之速率被阻緩。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明 (64)

表14

上膠劑及其用量 (重量%)	上膠增強劑 DADMAC:DA 莫耳比 (上膠增強劑 劑 用 量 (重量%)	HST 上膠性質: 製成紙後直接測 試 (秒)	HST 上膠性質: 紙經四星期陳化 後測試 (秒)	上膠性質受減 損百分比 (四星期後)
Precis [®] 2000 0.10	無	0	7	2	71
Precis [®] 2000 0.12	無	0	22	8	64
Precis [®] 2000 0.16	無	0	39	16	59
Precis [®] 2000 0.08	實施例1 共聚物	0.04	85	67	21
Precis [®] 2000 0.08	實施例1 共聚物	0.08	153	133	13
Precis [®] 2000 0.10	實施例1 共聚物	0.05	153	119	22
Precis [®] 2000 0.10	實施例1 共聚物	0.1	226	205	9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

五、發明說明(65)

實施例 38

本實施例證明本發明上膠增強劑可與松香基質之上膠劑合用而提高上膠功能。

所用上膠劑為 PFP 50 上膠劑 (Hercules 公司, 懷明頓, 德拉威州), 一種松香漿狀上膠劑。為供比較, 亦用 Reten[®] 203 上膠劑。

在前述造紙一般程序所載內加程序, 被據以使用下述添加物與加入點。先導級長網造紙機所操作之紙配料為 70:30 之漂白硬木: 漂白硬木, 打至 417 mL 加拿大標準濾水度。所用添加物包括 10 重量% 之黏土填料加於機櫃。0.4 重量% 明礬加於第二混合箱, 0.5% 陽離子澱粉加於第三混合箱, 及 0.025 重量% 持著助劑 (7:93 莫耳比之 2-丙烯醯氧乙基三甲基氯化銨與丙烯醯胺共聚物) 加於扇泵出口, 紙上膠劑加於第三混合箱而上膠增強劑加於第一混合箱。造紙之 pH 值為 6.5。造紙之供料於恆定水平櫃用蒸汽加熱 54℃。

下列表 15 綜合用 Hercules 上膠試驗測得之結果, 其係於上膠紙製成時立即測試所得。這些結果證明本發明聚合反應生成物配合一松香基質之上膠劑獲得卓越之上膠性質。

五、發明說明 (66)

表 15

上膠劑及其用量 (重量%)	上膠增強劑	上膠增強劑用量 (重量%)	HST 上膠性質 (重量%)
PFP 50 0.04	無	0	4
PFP 50 0.04	無	0	17
PFP 50 0.04	Reten [®] 203 共聚物	0.1	72
PFP 50 0.04	實施例 1 共聚物	0.1	130
PFP 50 0.04	Reten [®] 203 共聚物	0.2	194
PFP 50 0.04	實施例 1 共聚物	0.2	334

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

公告 309557

86.3.25

申請日期	85.09.04.
案 號	85110787
類 別	D21H 17/30, 17/37

A4
C4

309557

309557

Int. Cl.⁶ 以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	紙上膠聚合物的增強劑、組合物、上膠紙及其使用方法 (86年3月25日修正)
	英 文	PAPER SIZING POLYMERIC ENHANCER, COMPOSITIONS, SIZED PAPER AND METHOD OF USE
二、發明 創作人	姓 名	克爾J.波透弗 (KYLE J. BOTTORFF)
	國 籍	美國
	住、居所	美國德拉威爾州19711卡卻紐沃克角，沃新頓公園路61號
三、申請人	姓 名 (名稱)	赫克力士公司 Hercules Incorporated
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國德拉威爾州198940001威敏頓市赫克力士廣場市場 北街1313號
	代 表 人 姓 名	史蒂文H.馬可維茲 (Steven H. Markowitz)

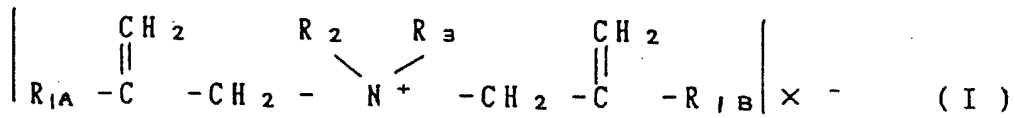
裝

訂

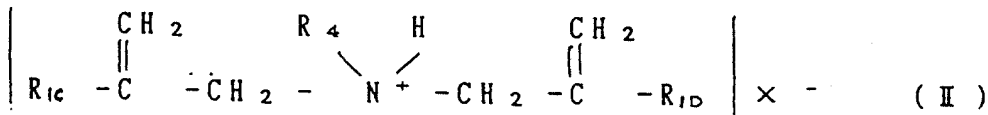
線

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 紙上膠聚合物的增強劑、組合物)
上膠紙及其使用方法

紙上膠增強劑為一種製造具增強上膠性質特性之上膠紙之方法，其係在上膠紙之製造中使用一種上膠增強劑，其為如式 (I) 之二烯丙基季銨單體：



與如式 (II) 之一種二烯丙基銨單體：



之聚合反應生成物，其中 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 與 R_{1D} 獨立而為氫或 $C_1 - 4$ 烷基； R_2 與 R_3 獨立而選自甲基、苯甲基、 $C_2 - C_{18}$ 烷基、苯基、十八碳二烯基、十六碳二烯基、十八碳烯基、十六碳烯基和十一碳烯基； R_4 為氫、 $C_1 - C_{22}$ 烷基、 $C_1 - C_{22}$ 烯基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基；而且 X^- 鹵酸根、硫酸根、醋酸根或磷酸根離子。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

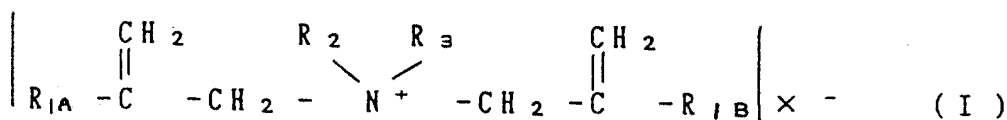
線

六、申請專利範圍

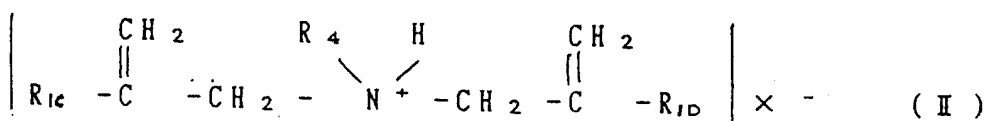
第 85110787 號「紙上膠聚合物的增強劑、組合物、上膠紙及其使用方法」專利案 (86年3月 日修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種製造具增強上膠性質特性之上膠紙之方法，其係在上膠紙之製造中使用一種上膠增強劑，其為如式 (I) 之二烯丙基季銨單體：



與如式 (II) 之一種二烯丙基銨單體：



之聚合反應生成物，其中 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 與 R_{1D} 獨立而為氫或 $C_1 - 4$ 烷基； R_2 與 R_3 獨立而選自甲基、苯甲基、 $C_2 - C_{18}$ 烷基、苯基、十八碳二烯基、十六碳二烯基、十八碳烯基、十六碳烯基和十一碳烯基； R_4 為氫、 $C_1 - C_{22}$ 烷基、 $C_1 - C_{22}$ 烯基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基；而且 X^- 鹵酸根、硫酸根、醋酸根或磷酸根離子。

2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在方程式 (I) 與 (II) 中， R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 獨立地為氫或 $C_1 - 4$ 烷基； R_2 與 R_3 獨立而地擇自氫、 $C_1 - 4$ 烷基、苯基及苯甲基； R_4 為氫或 $C_1 - C_4$ 烷基； X^- 為鹵酸根、醋

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

六、申請專利範圍

酸根或磷酸根離子。

3. 如申請專利範圍第1項之方法，其中式(I)及(II)之單體中， R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 與 R_4 為氫；而 R_2 與 R_3 為甲基。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中聚合反應生成物含有自20至98莫耳百分比之式(I)單體。
5. 如申請專利範圍第1項之方法，其中聚合反應生成物含有自60至95莫耳百分比之式(I)單體。
6. 如申請專利範圍第1項之方法，其中聚合反應生成物具有至少為10,000之重量平均分子量。
7. 如申請專利範圍第1項之方法，其中聚合反應生成物具有至少為200,000之重量平均分子量。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中另包含使用一紙上膠劑，該紙上膠劑係選自烷基烯酮二聚體、烯基烯酮二聚體、烷基烯酮多聚體、烯基烯酮多聚體、烯基琥珀酸酐、硬脂酸酐、烷基異氰酸酯、烷基氯化氨基甲醯、烷基化三聚氰胺、松香、丙烯酸苯乙烯酯和苯乙稀馬來酸酐。
9. 如申請專利範圍第1項之方法，其中另包含使用紙上膠增強劑與上膠劑合併，作為一水性紙上膠組合物，其為包含紙上膠劑與聚合反應生成物共同存在於水性介質中。
10. 如申請專利範圍第1項之方法，其中另包含使用聚合反應生成物與一紙上膠劑以特定重量比為自0.05:1至

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

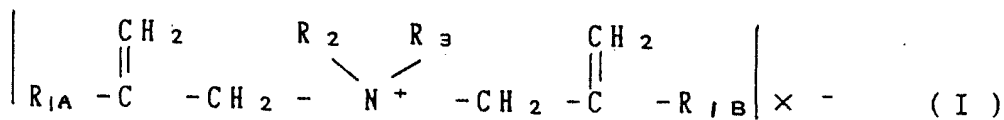
裝

訂

線

六、申請專利範圍

- 4：1之組合物。
- 11 如申請專利範圍第1項之方法，其中另包含使用聚合反應生成物與一紙上膠劑以特定重量比為自0.2：1至3：1之組合物。
- 12 如申請專利範圍第1項之方法，其中另包含使用一紙上膠劑以足夠之上膠增強劑用以使產生之上膠紙含有上膠增強劑之量自0.005重量%至1.5重量%，以乾燥上膠紙重量為基礎。
- 13 如申請專利範圍第1項之方法，其中以足夠之上膠增強劑用以使產生之上膠紙含有上膠增強劑之量自0.002重量%至0.6重量%，以乾燥上膠紙重量為基礎。
- 14 如申請專利範圍第1項之方法，其中紙之上膠增強劑是被加於造紙配料中以製紙。
- 15 如申請專利範圍第1項之方法，其中上膠增強劑是在紙被製成之後施加於紙之表面上。
- 16 如申請專利範圍第1至15項之任一項之方法所製之含上膠增強劑之上膠紙。
- 17 一種紙上膠增強劑，其係在上膠紙之製造中使用一種上膠增強劑，其為如式(I)之二烯丙基季銨單體：



與如式(II)之一種二烯丙基銨單體：

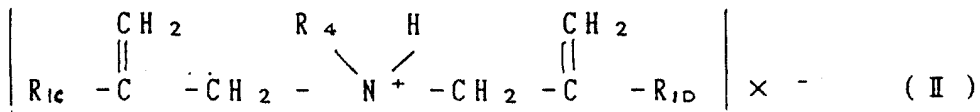
(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍



之聚合反應生成物，其中 R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 與 R_{1D} 獨立而為氫或 $C_1 - 4$ 烷基； R_2 與 R_3 獨立而選自甲基、苯甲基、 $C_2 - C_{18}$ 烷基、苯基、十八碳二烯基、十六碳二烯基、十八碳烯基、十六碳烯基和十一碳烯基； R_4 為氫、 $C_1 - C_{22}$ 烷基、 $C_1 - C_{22}$ 烯基或 $C_6 - C_{10}$ 芳基；而且 X^- 鹵酸根、硫酸根、醋酸根或磷酸根離子。

18 如申請專利範圍第 17 項之紙上膠增強劑，其中在方程式 (I) 與 (II) 中， R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 獨立地為氫或 $C_1 - 4$ 烷基； R_2 與 R_3 獨立而地擇自氫、 $C_1 - 4$ 烷基、苯基及苯甲基； R_4 為氫或 $C_1 - C_4$ 烷基； X^- 為鹵酸根、醋酸根或磷酸根離子。

19 如申請專利範圍第 17 項之紙上膠增強劑，其中式 (I) 與 (II) 之各單體中， R_{1A} 、 R_{1B} 、 R_{1C} 、 R_{1D} 與 R_4 為氫；而 R_2 與 R_3 為甲基。

20 如申請專利範圍第 17 項之紙上膠增強劑，其中聚合反應生成物含有 20 至 98 莫耳百分比之式 (I) 單體。

21 如申請專利範圍第 17 項之紙上膠增強劑，其中聚合反應生成物含有自 60 至 95 莫耳百分比之式 (I) 單體。

22 如申請專利範圍第 17 項之紙上膠增強劑，其中聚合反應生成物具有之重量平均分子量至少為 10,000。

23 如申請專利範圍第 17 項之紙上膠增強劑，其中聚合反

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

應生成物具有之重量平均分子量至少為200,000。

24 一種紙上膠組成物，其為含有如申請專利範圍第17至23項中任一項之紙上膠劑與上膠增強劑者。

25 如申請專利範圍第24項之組合物，其中紙上膠劑為選自烷基烯酮二聚體、烯基烯酮二聚體、烷基烯酮多聚體、烯基烯酮多聚體、烯基琥珀酸酐、硬脂酸酐、烷基異氰酸酯、烷基氯化氨基甲醯、烷基化三聚氰胺、松香、丙烯酸苯乙烯酯和苯乙烯馬來酸酐。

26 如申請專利範圍第24項之組合物，其中上膠增強劑與紙上膠劑是以自0.05：1至4：1之特定重量比而存在。

27 如申請專利範圍第24項之組合物，其中上膠增強劑與紙上膠劑是以自0.2：1至3：1之特定重量比而存在。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

冰