



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201840605 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 16 日

(21)申請案號：106122865

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 07 日

(51)Int. Cl.：

C08F8/28 (2006.01)

C08L33/26 (2006.01)

D21H17/44 (2006.01)

D21H17/45 (2006.01)

D21H21/18 (2006.01)

(30)優先權：2016/12/28

世界智慧財產權組織

PCT/FI2016/050927

(71)申請人：凱米拉公司 (芬蘭) KEMIRA OYJ (FI)

芬蘭

(72)發明人：卡皮 亞斯科 KARPPI, ASKO (FI)；海塔內米 馬堤 HIETANIEMI, MATTI (FI)；

賀利能 瑪汀納 HALINEN, MARTINA (FI)；提培瑞 沙拉 TIMPERI, SALLA

(FI)；葛瑞哥里夫 弗拉底米爾 GRIGORIEV, VLADIMIR (US)；維爾塔南 米

可 VIRTANEN, MIKKO (FI)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：22 項 圖式數：0 共 36 頁

(54)名稱

乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物、其用途及增加紙或紙板等的強度性質之方法

GLYOXYLATED POLYACRYLAMIDE POLYMER COMPOSITION, ITS USE AND METHOD FOR INCREASING THE STRENGTH PROPERTIES OF PAPER, BOARD OR THE LIKE

(57)摘要

本發明關於一種儲存安定性改良的用於製造紙或紙板等之陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物，其水性組成物包含乾燥含量為 5-15%，陽離子性電荷密度在 0.8-1.8meq/克乾燥聚合物之範圍的乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物，及緩衝酸。該水性組成物之 pH 在 2.2-4.0 之範圍，及在 35°C 儲存 30 日後、或在 23°C 儲存 60 日後，使用布氏(Brookfield)黏度計在 25°C 測量黏度為小於 80mPas。

A cationic glyoxylated polyacrylamide polymer composition having improved storage stability for use in manufacture of paper, board or the like, which aqueous composition comprises a glyoxylated polyacrylamide polymer having a cationic charge density in the range of 0.8 - 1.8 meq/g of dry polymer in dry content of 5 - 15 % and a buffering acid. The aqueous composition has pH in the range of 2.2 - 4.0 and a viscosity of less than 80 mPas measured at 25 °C by using a Brookfield viscometer after 30 days storage at 35 °C or after 60 days storage at 23 °C.

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物、其用途及增加紙或紙板等的強度性質之方法

GLYOXYLATED POLYACRYLAMIDE POLYMER COMPOSITION,
ITS USE AND METHOD FOR INCREASING THE STRENGTH
PROPERTIES OF PAPER, BOARD OR THE LIKE

【技術領域】

【0001】本發明關於一種儲存安定性改良的乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物及其用途，以及增加紙或紙板等的強度性質之方法。

【先前技術】

【0002】乙二醛化的聚丙烯醯胺(GPAM)通常用於各種紙類等級，以強化乾燥及暫時濕強度。乙二醛化的聚丙烯醯胺亦適用於增加許多種紙板級紙品之壓縮強度及尺寸安定性。在許多情形亦可隨強度改良而同時改良排水或壓榨部脫水。亦可改良濕腹板強度而使腹板之行進速度更快。

【0003】已知乙二醛化的聚丙烯醯胺組成物在其商業用途有所挑戰。乙二醛化的聚丙烯醯胺組成物一般以水溶液之形式運輸及儲存。爲了提供具有充分的儲存安定性之乙二醛化的聚丙烯醯胺，乙二醛化的聚丙烯醯胺之乾燥含量一般爲約7-7.5%。GPAM組成物之運輸成本由於

體積大而提高。另外，GPAM組成物並非完全安定，乙二醛仍趨於持續交聯聚丙烯醯胺基本聚合物，因此水溶液的黏度在儲存期間趨於增加，且最終導致凝膠形成。故GPAM組成物之儲藏壽命有限，且在凝膠形成之後，組成物無法再使用。此外，高溫加速凝膠形成，故儲藏壽命更受限。

【0004】因此，現在需要具有合理的濃度及合理的儲存安定性之GPAM組成物。

【0005】通常乙二醛化的聚丙烯醯胺組成物係藉由在弱鹼性水溶液中將乙二醛以聚丙烯醯胺基本聚合物反應，及在酸性條件下安定化而製備。當達到所欲的乙二醛化程度時，一般在最終組成物中約一半的添加乙二醛仍未反應。當使用該乙二醛化的聚丙烯醯胺組成物作為製造紙或紙板之添加劑時，未反應乙二醛(即所謂的自由乙二醛)會殘留在製紙水循環中，最終被送到廢水處理程序。

【0006】萬一乙二醛以1重量百分比或以上之量存在於最終產物中，則必須將產物歸類及標示為生殖細胞致突變性物質，第2級：「懷疑造成遺傳性缺陷」。另外，在最終產物中含量為1重量百分比之乙二醛造成該產物被歸類及標示為皮膚過敏物質，第1級：「可能造成皮膚過敏」。這些分類別係基於指示目前分類標準之全球調和制度(Globally Harmonized System, GHS)，且在已施行此規範的國家為全球有效，如歐洲國家、美國、及許多亞洲國家。

【0007】致突變性物質及皮膚過敏物質分類特別限制

以上定義的國家在製造紙及紙板中使用GPAM組成物。因此，含有未反應乙二醛小於1重量百分比之GPAM組成物亦有市場需求。

【發明內容】

【0008】本發明之一目的為減少或甚至排除上述在先行技藝出現的問題。

【0009】尤其是本發明之一目的為提供一種儲存上安定的陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物，其陽離子性電荷密度在0.8-1.8meq/克乾燥聚合物之範圍。

【0010】又本發明之一目的為提供一種儲存上安定的陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物，其較佳為未反應乙二醛小於1重量百分比。

【0011】本發明之又一目的為提供一種製備聚合物固體含量高且亦較佳為未反應乙二醛小於1重量百分比之儲存上安定的陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物之方法。

【0012】本發明之又一目的為提供一種陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物，及一種增加最終紙或紙板的強度性質之方法。

【0013】為了達成以上提出等目的，本發明之特徵為所附獨立請求項所提出者。

【0014】本發明之一些較佳具體實施例揭述於其他請求項。

【0015】用於製造紙或紙板等的本發明之典型陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物包含：

- 乾燥含量為 5-15%，陽離子性電荷密度在 0.8-1.8meq/克乾燥聚合物之範圍的乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物，
 - 水性介質，及
 - 緩衝酸，視情況及礦物酸，
- 及該水性組成物之 pH 值在 2.2-4.0 之範圍。

【0016】本發明陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物之典型用途為改良紙或紙板等的強度性質。

【0017】增加紙或紙板等的強度性質之典型方法包含：

- 得到纖維原料，
- 將本發明之陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物加入該纖維原料，
- 將該纖維原料形成紙或紙板等。

【0018】現已意外地發現，可得到聚合物固體含量高之陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺 (GPAM) 聚合物組成物，其在 35℃ 儲存 30 日後、或在 23℃ 儲存 60 日後仍為儲存安定性。尤其是已發現，可對聚合物固體含量高，且未反應乙二醛小於 1 重量百分比之陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺 (GPAM) 聚合物組成物，提供良好的儲存安定性。此外已發現，兼具良好的儲存安定性及高濃度，且較佳為未反應乙二醛小於 1 重量百分比之陽離子性 GPAM 組成物，需要合理的低分子量聚丙烯醯胺基本聚合物，在乙二醛化反應中夠高的乙二醛反應速率，及緩衝 GPAM 組成物。這些特徵可使乙二醛化持續到黏度比製備習知乙二醛化的聚丙烯醯胺為高，至少到使用布氏

(Brookfield)黏度計在25℃測量為17mPas或以上，其相當於更高分子量乙二醛化的聚丙烯醯胺。由於乙二醛化的聚丙烯醯胺之分子量增加，故預期紙或紙板等的強度性能較佳。

【0019】本發明之陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物可例如使用重量平均分子量MW在400-12,000克/莫耳之範圍的聚丙烯醯胺基本聚合物，及使超過50%之添加乙二醛在乙二醛化反應期間反應而得到。因此，本發明陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物之典型水性組成物可藉包含以下之方法製備：

- 在鹼性水溶液中，將乙二醛以重量平均分子量在4,000-12,000克/莫耳之範圍，較佳為在5,000-11,000克/莫耳之範圍，更佳為在6,000-10,000克/莫耳之範圍，且甚至更佳為在6,500-9,000克/莫耳之範圍的聚丙烯醯胺基本聚合物反應，及
- 當使用布氏黏度計在25℃測量該水性組成物的黏度為17-27mPas，且較佳為20-25mPas時，藉由對乙二醛化的聚丙烯醯胺之水性組成物添加緩衝酸，視情況及礦物酸，以將pH安定在2.2-4.0之範圍，而終止乙二醛化反應。

【0020】本發明之陽離子性GPAM組成物具有改良的儲存安定性，其可由將該組成物之水溶液在35℃儲存至少30日後、或在23℃儲存60日後，測量該水性組成物的黏度而實證。在35℃儲存30日後、或在23℃儲存60日後

，以布氏黏度計測量該組成物的黏度為小於80mPas。另外，為了提供具有所欲黏度之安定乙二醛化的聚丙烯醯胺組成物，本發明水性組成物之pH值在2.2-4.0之範圍，較佳為在2.5-3.5之範圍，且更佳為在2.8-3.5之範圍。在儲存時間之後，即在35℃儲存至少30日後、或在23℃儲存60日後，該組成物之pH仍在這些範圍內。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0021】本發明之陽離子性GPAM組成物為水溶液之形式，及依照本發明之一具體實施例，在35℃儲存45日後且較佳為60日後，以布氏黏度計測量該組成物的黏度為小於80mPas。在23℃甚至儲存90日或120日後，以布氏黏度計測量該組成物的黏度為小於80mPas。在本發明之一具體實施例中，在35℃儲存30日後、或在23℃儲存60日後，以布氏黏度計測量該陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物的黏度為小於50mPas。這些黏度性質有關聚合物固體含量高之本發明乙二醛化的聚丙烯醯胺組成物之意外良好的儲存安定性。在較低溫度自然得到較佳的儲存安定性，且儲藏壽命可實質上更長。乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物的改良儲存安定性使較長的運輸旅程及較高的儲存溫度為可行的，且當然在使用前可有較長的儲藏壽命。本申請案所示的黏度值係在25℃使用裝有小樣品轉接器及SC4-S18心軸之Brookfield DV1黏度計以最大rpm測量。

【0022】該乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物之乾燥含量為5-15%，較佳為6-13%，更佳為8-12%，且甚至更佳為9-11%。本發明之水性陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物在乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物之乾燥含量為5-15%、6-13%、或8-13%，較佳為8-12%或9-12%，更佳為9-11%，且甚至更佳為約10%時，為儲存安定性。由於減小運輸溶液的體積，就儲存及運輸而言，該組成物之高固體含量具經濟性。

【0023】本發明之GPAM組成物必須具有足以提供對原料中的纖維為親水性之陽離子性電荷。本發明提供一種在製紙方法中提高紙強度之組成物，該組成物包含陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺，其陽離子性電荷密度為0.8-1.8meq/克，較佳為1.0-1.7meq/克，且更佳為1.1-1.5meq/克乾燥聚合物之範圍。依照本發明之一較佳具體實施例，一種陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺之陽離子性電荷密度為1.1、1.2、1.3、1.4、或1.5meq/克乾燥聚合物。陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺之電荷密度係藉電荷滴定，使用聚乙烯磺酸鹽(polyethylene sulfonate)溶液作為滴定劑，及使用Mütek PCD-03或等效裝置偵測終點而測定。該組成物之儲存安定性可使用甚至更高的陽離子性電荷改良，但是電荷密度超過2.5meq/克會在紙或紙板製造方法中產生問題，如起泡，或者最終產物的強度性質可能降低。在某些情形，甚至超過2.0或1.8meq/克即為太過陽離子性且產生問題。因此，當將GPAM以更高劑量用於製紙時，尤其是當對灰他(zeta)電位相當接近

零之纖維原料配量時，或是當將濕強度樹脂或陽離子性澱粉對纖維原料大量配量時，亦需要避免 GPAM 為高陽離子性、及過度陽離子電離的風險。換言之，如果電荷密度大於 1.8 meq/克 ，則可能無法對纖維原料配量足以達到適合紙或紙板的乾燥強度或暫時濕強度之量而不造成過度陽離子電離。避免過度陽離子電離為重要的，因為其可能造成排水損失，製紙機零件中沈積增加，增加白紙中的起泡，降低強度性質，及提高粉塵風險。如果陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺之電荷密度低於 0.8 meq/克 ，則無法得到所欲的儲存安定性。現已觀察到，電荷密度為 $0.8-1.8\text{ meq/克}$ 之陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺因控制 GPAM 組成物的黏度增加而改良陽離子性 GPAM 組成物的儲存安定性。

【0024】本發明之陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺組成物可藉由在鹼性水溶液中，將乙二醛以重量平均分子量 MW 為 $4,000-12,000$ 克 / 莫耳之範圍，較佳為 $5,000-11,000$ 克 / 莫耳之範圍，更佳為 $6,000-10,000$ 克 / 莫耳之範圍，且甚至更佳為 $6,500-9,000$ 克 / 莫耳之範圍的聚丙烯醯胺基本聚合物反應，及在酸性條件下安定化而製備。為了對組成物提供最適功能，應小心選擇聚丙烯醯胺基本聚合物之重量平均分子量 MW。若基本聚合物分子量太低，則紙強度趨於減弱。分子量太高則造成 GPMA 組成物的安定性降低，或組成物中的未反應乙二醛含量為 1 重量百分比或以上。

【0025】重量平均分子量 MW 係藉粒徑篩析層析法

(SEC)，使用具有整合幫浦、自動取樣機、及脫氣器之 Agilent 1100 SE 層析設備測定。溶離劑為緩衝溶液 ($0.3125\text{M CH}_3\text{COOH} + 0.3125\text{M CH}_3\text{COONa}$)，在 35°C 流速為 0.5 毫升/分鐘。典型樣品濃度為 $2\text{-}4$ 毫克/毫升，及注射體積為 50 微升。使用乙二醇 (1 毫克/毫升) 作為流動標記。管柱組由 3 支管柱 (1 支 TSKgel PWXL 保護管柱、及 2 支 TSKgel GMPWXL 管柱) 組成。使用 Agilent 之折射度偵測儀偵測 ($T=35^\circ\text{C}$)。分子量係使用聚(環氧乙烷)/聚(乙二醇)窄分子量分布標準品 (Polymer Standards Service) 之習知(管柱)校正法測定。

【0026】聚丙稀醯胺基本聚合物為水溶液之形式。依照本發明之一具體實施例，該聚丙稀醯胺基本聚合物在 40% 之固體含量之布氏黏度為 $50\text{-}170\text{mPas}$ ，較佳為 $60\text{-}150\text{mPas}$ ，且更佳為 $70\text{-}130\text{mPas}$ 。黏度值係在 25°C 使用裝有小樣品轉接器及 SC4-S18 心軸之 Brookfield DV1 黏度計以最大 rpm 測量。

【0027】聚丙稀醯胺基本聚合物可為丙稀醯胺與至少一種陽離子性單體的共聚物。該基本聚合物可藉溶液聚合法製備。依照本發明之一具體實施例，該聚丙稀醯胺基本聚合物可藉由將丙稀醯胺與至少一種選自以下之陽離子性單體進行溶液聚合而製備：氯化二烯丙基二甲銨 (DADMAC)、氯化 $[3\text{-(丙稀醯胺)丙基}]$ 三甲銨 (APTAC)、與氯化 $[3\text{-(甲基丙稀醯胺)丙基}]$ 三甲銨 (MAPTAC)、及其組合。這些陽離子性單體具有水解安定性而改良本發明之 GPAM 組成物的安定性。較佳為聚丙稀醯胺基本聚合物

係藉由將丙烯醯胺與氯化二烯丙基二甲銨(DADMAC)進行溶液聚合而製備。陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺可包含僅一型陽離子性單體，或者其可包含超過一型陽離子性單體。

【0028】聚丙烯醯胺之陽離子性電荷密度對應基本聚合物中陽離子性聚合物之量。聚丙烯醯胺基本聚合物可包含至少9莫耳百分比，較佳為至少10莫耳百分比，且更佳為至少12莫耳百分比之陽離子性單體。依照本發明之一具體實施例，該聚丙烯醯胺基本聚合物包含9-40莫耳百分比，較佳為10-30莫耳百分比，更佳為12-25莫耳百分比，且甚至更佳為12-20莫耳百分比之陽離子性單體。本發明之GPAM組成物的儲存安定性因大量陽離子性單體而改良，但是大量陽離子性單體可能降低具有其他電位值低的配料之紙的強度回應。選擇陽離子性單體之量而將聚合物對原料中纖維之結合、及如此得到的乾燥強度效果最適化。亦選擇陽離子性單體在基本聚合物中之量，而得到所需的電荷密度。

【0029】依照一較佳具體實施例，該聚丙烯醯胺基本聚合物無陰離子性單體。

【0030】該丙烯醯胺可為丙烯醯胺或其他的含一級胺單體，如甲基丙烯醯胺、乙基丙烯醯胺、N-乙基甲基丙烯醯胺、N-丁基甲基丙烯醯胺、或N-乙基甲基丙烯醯胺、或其組合，較佳為丙烯醯胺。

【0031】依照本發明之一具體實施例，剩餘丙烯醯胺單體之量可為<500毫克/公斤、<100毫克/公斤、<50毫克

/公斤乾燥基本聚合物。無丙烯醯胺或含有低丙烯醯胺之產物用於該應用為安全的。

【0032】依照本發明之一具體實施例，為了提供在製紙方法中增加紙強度之GPAM組成物，乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物之重量平均分子量MW為 $>250,000$ 克/莫耳，且較佳為 $>300,000$ 克/莫耳。重量平均分子量MW係如本申請案以上所述，藉粒徑篩析層析法(SEC)測定。

【0033】亦影響本發明陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺組成物的儲存安定性之一個特徵為乙二醛化的聚丙烯醯胺中的乙二醛對丙烯醯胺單元莫耳比例。依照本發明之一具體實施例，乙二醛對丙烯醯胺單元莫耳比例在0.50-0.65之範圍，且較佳為在0.56-0.63之範圍。乙二醛之量亦影響組成物得到的所欲強度性質。在用於製紙時，本發明之莫耳比例提供足以建構改良其乾燥強度性能之GPAM分子量的每個醯胺單元之乙二醛量，另一方面控制乙二醛化反應之後可用的醯胺基之量，因為這些基為反應性且可能影響聚合物組成物的安定性。同時將每個醯胺單元之乙二醛量保持夠低而控制聚合物組成物中的未反應乙二醛之量，其對於該聚合物組成物及以其製造之紙的產物安全性及安定性(即控制GPAM組成物的黏度增加)為必要的。乙二醛量之上限可依組成物中的未反應乙二醛小於1重量百分比之要求而定。

【0034】依照本發明之一具體實施例，按組成物中的乙二醛總量計，陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物可包含小於50重量百分比，較佳為小於45重量百

分比，更佳為小於40重量百分比，且甚至更佳為小於37重量百分比之未反應乙二醛。低未反應乙二醛含量的一個優點為改良排水及乾燥強度性能，因為乙二醛交聯會增加分子量。又當乙二醛交聯較多的基本聚合物時，強度性能較不與製紙pH有關。為了良好的操作，具有大量未反應乙二醛之習知乙二醛化的聚丙烯醯胺具有小於7之所需pH，因為強度較基於乙二醛與纖維製造共價鍵，而非乙二醛化的聚丙烯醯胺之陽離子性基形成離子鍵。本發明現在在至多pH8亦產生乾燥強度，其有關在配料中具有碳酸鈣填料或再生纖維之紙及紙板級。

【0035】在製備本發明陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物之典型方法中，將乙二醛加入聚丙烯醯胺聚合物之水溶液而造成乙二醛化反應。乙二醛可較佳為在單一步驟中加入。乙二醛化反應可藉分批方法，在約20-40℃及約8.0-9.5之pH進行。

【0036】依照本發明之一具體實施例，在乙二醛化反應期間，可將至少50%且較佳為至少60%之添加乙二醛以聚丙烯醯胺基本聚合物反應。當達到所欲黏度時，乙二醛化反應可藉酸猝滅將溶液pH降到約3而終止。為了得到本發明的儲存安定性質，當在25℃使用裝有小樣品轉接器及SC4-S18心軸之Brookfield DV1黏度計以最大rpm測量組成物水溶液之黏度為17-27mPas，且較佳為20-25mPas時，可終止乙二醛化反應。水溶液中的乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物之乾燥含量為5-15%，較佳為6-13%，更佳為8-12%，且甚至更佳為9-11%。在乙二醛

化反應之後，直接在25℃使用布氏黏度計測量本發明陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物之黏度為17-27mPas。又最終GPAM組成物中的未反應乙二醛之濃度依添加乙二醛與聚丙烯醯胺基本聚合物之間的反應而定。

【0037】陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物及乙二醛化反應之一個特徵為，基於SEC/GPC測定法使用PEO(聚環氧乙烷)校正法，重量平均分子量(MW)大於250,000克/莫耳，或者較佳為大於300,000克/莫耳。如果MW小於250,000克/莫耳，則乙二醛所造成的交聯不足，及應用中的強度回應不當。

【0038】本發明乙二醛化的聚丙烯醯胺(GPAM)組成物之pH係使用緩衝酸，視情況及礦物酸(如硫酸)控制，其在乙二醛化反應後加入該水性組成物。緩衝酸較佳，因為其在組成物安定性所欲的酸性pH範圍提供緩衝效果，及其亦可在單獨或與礦物酸一起使用使用時終止乙二醛化反應。一般而言，緩衝酸為包含有機酸及/或其鹽之水溶液。依照本發明之一具體實施例，該緩衝酸溶液包含甲酸或檸檬酸、或其任何鹽，如甲酸鈉或檸檬酸鈉。該溶液包含較佳為10-200毫莫耳/升，且更佳為20-150毫莫耳/升之量的甲酸，或較佳為5-100毫莫耳/升，且更佳為10-60毫莫耳/升之量的檸檬酸。緩衝因在至少30或60日之儲存時間防止pH值增加而提高GPAM組成物水溶液的安定性，如此防止凝膠形成。一般而言，使用緩衝酸將該組成物之pH調節成2.2至4.0之間。如果該水性組成

物之 pH 大於 3.5，或者尤其是大於 4.0，則有凝膠形成的風險。

【0039】依照本發明之一較佳具體實施例，該陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物之水性組成物包含：

- 乾燥含量為 5-15%，陽離子性電荷密度在 0.8-1.8meq/克乾燥聚合物之範圍的乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物，

藉包含以下之方法製備：

- 在鹼性水溶液中將乙二醛以聚丙烯醯胺基本聚合物反應，其中該聚丙烯醯胺基本聚合物包含至少 9 莫耳百分比之選自氯化二烯丙基二甲銨 (DADMAC)、氯化 3-(丙烯醯胺基丙基)三甲銨 (APTAC)、與氯化 3-(甲基丙烯醯胺基丙基)三甲銨 (MAPTAC)、及其組合之陽離子性單體，及其中使用布氏黏度計在 25°C 測量該聚丙烯醯胺基本聚合物在 40% 之固體含量之黏度為 50-170mPas，較佳為 60-150mPas，且更佳為 70-130mPas，及
- 當使用布氏黏度計在 25°C 測量該水溶液之黏度為 17-27mPas，且較佳為 20-25mPas 時，藉由對該水性組成物添加緩衝酸，視情況及礦物酸，以將 pH 安定在 2.2-4.0 之範圍，而終止乙二醛化反應。

【0040】在一較佳具體實施例中，該陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物之水性組成物進一步包含小於組成物總重量之 1 重量百分比之量的未反應乙二醛。

【0041】本發明亦提供增加紙或紙板等的強度性質 (

如乾燥強度、暫時濕強度、及拉伸強度性質)之方法，其包含：

- 得到纖維原料，
- 將本發明之任何乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物加入該纖維原料，及
- 將該纖維原料形成紙或紙板等。

【0042】該陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物可以0.5-4公斤之乾燥組成物/噸乾燥原料，較佳為1-3公斤之乾燥組成物/噸乾燥原料之量加入。本發明之GPAM組成物可如水溶液無需任何事先稀釋而加入原料。依照本發明之一具體實施例，可將該GPAM組成物加入至包含至少50重量百分比之未漂白牛皮紙漿、經漂白牛皮紙漿、或再生紙漿的纖維原料。依照本發明之一具體實施例，在添加該陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物之前，該纖維原料之灰他電位在-25毫伏至+10毫伏，較佳為-15毫伏至+10毫伏之範圍。尤其是再生纖維材料之灰他電位可能較接近零，在此情形無法添加足量的陽離子性強度樹脂以提供所需強度。依照本發明之中等陽離子性GPAM可以更高劑量使用而不會過度陽離子電離，故對於具有指定灰他電位之纖維原料，及對於包含大量(甚至至多100%)再生纖維材料之纖維原料特別有利。依照一具體實施例，纖維原料之灰他電位為負。當將陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物加入至灰他電位為負之纖維原料時，紙或紙板得到特別良好的暫時濕強度及乾燥強度。本發明之GPAM組成物之陽離

子性電荷密度在原料中提供達到適當乾燥強度或暫時濕強度之最適 GPAM 組成物劑量。

【0043】本發明之乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物可在任何適合製造強度增加之紙或纖維原料產物的位置加入至纖維原料，例如在任何適當的濕端位置。纖維原料亦可稱為紙漿漿體或紙漿懸浮液。本發明之 GPAM 組成物可在任何通常加入此種強度添加劑之處加入至製紙製程。該組成物較佳為如水溶液而加入。GPAM 組成物可在形成紙腹板前的任何時間加入。其可對厚原料或薄原料添加乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物。較佳為添加與形成腹板之間的時間小於約 20 分鐘。典型添加處為機器內腔幫浦 (chest pump) 或流漿箱風扇幫浦。視情況地可在添加 GPAM 之前或之後添加陰離子性強度添加劑。GPAM 可以原始濃度配量，或者可將其進一步稀釋以改進原料的混合。

【0044】在一例示性具體實施例中，該方法的步驟包含形成纖維素纖維 (如紙漿) 之水性懸浮液，將定量的 GPAM 組成物加入至該懸浮液，將該纖維素纖維形成片材，及將該片材乾燥而製造紙。

【0045】本發明之組成物適合用於改良薄紙、紙板、或高級紙的乾燥強度。

【0046】本發明之方法可適用於任何種類的紙及紙板製造方法。所有合適種類及等級的紙及紙板均包括，例如新聞紙、箱板紙 (linerboard)、瓦楞芯紙、摺合紙板、白底粗紙板、心型板、薄紙、高級紙、超級壓光 (SC)

紙、LWC紙、袋紙、與牛皮紙、及其他的紙材料。

【0047】經由以下實施例可較佳地了解本發明，其係提出以例證，但不視為限制本發明。

〔實驗〕

分析方法：

- 乾燥含量係藉Mettler Toldedo HR73 IR乾燥機在150℃測定。

- 黏度係藉裝有小樣品轉接器之Brookfield DV1黏度計測定，心軸為SC4-S18，最大轉速，溫度為25℃。

- pH係以經校正pH計測定。

- 重量平均分子量MW係藉粒徑篩析層析法(SEC)，使用裝有整合幫浦、自動取樣機、及脫氣器之Agilent 1100 SE層析設備測定。溶離劑為緩衝溶液(0.3125M CH₃COOH+0.3125M CH₃COONa)，在35℃流速為0.5毫升/分鐘。典型樣品濃度為2-4毫克/毫升，及注射體積為50微升。使用乙二醇(1毫克/毫升)作為流動標記。管柱組由3支管柱(1支TSKgel PWXL保護管柱、及2支TSKgel GMPWXL管柱)組成。使用Agilent之折射度偵測儀偵測(T=35℃)。分子量係使用聚(環氧乙烷)/聚(乙二醇)窄分子量分布標準品(Polymer Standards Service)之習知(管柱)校正法測定。

- 未反應乙二醛係使用Zhu等人之文獻“HPLC determination of glyoxal in aldehyde solution with 3-methyl-2-benzothiazolinone hydrazone” (Front. Chem. Sci. Eng. 2011, 5(1): 117-121)，使用UPLC測定。將1.2

毫升之樣品或乙二醛標準品之稀釋水溶液以新鮮製備的MBTH溶液稀釋成20毫升，及在70℃水浴中保持110分鐘而形成黃色二吡。藉由以下進行分析：Acquity UPLC BEH C18 1.7微米，2.1毫米×50毫米，2微升注射量，0.4毫升/分鐘；410奈米之UV偵測。

•剩餘丙烯醯胺係藉HPLC測定。

〔實施例1〕

GPAM 系列 1 之 聚 丙 烯 醯 胺 基 本 聚 合 物 (BP-1)(DADMAC含量為單體之12.5莫耳百分比(單體之24.5重量百分比))

【0048】將水(140克)、氯化二烯丙基二甲銨(DADMAC)之65重量百分比水溶液(31.0克)、二伸乙三胺五乙酸(DTPA)之40重量百分比水溶液(0.52克)、與檸檬酸(0.84克)進料至裝有機械混合器及加熱冷卻用外套之1公升玻璃反應器中。將pH以氫氧化鈉溶液(20重量百分比)調整成4.5-5.0。將混合物加熱到100℃。施加小氮氣流。將丙烯醯胺(AMD)之50重量百分比水溶液(459克)、與DADMAC之65重量百分比水溶液(84.2克)進料至單體槽中且混合5分鐘。將APS(4.76克)溶於水(35.0克)中而在觸媒1槽中製造過硫酸銨(APS)溶液。將MBS(9.59克)溶於水(34.2克)中而在觸媒2槽中製造偏亞硫酸氫鈉(MBS)溶液。當水顯然沸騰/回流且溫度為100℃時，同時開始觸媒1(APS)、觸媒2(MBS)、及單體混合物(AMD/DADMAC)進料。反應時間開始。觸媒1(APS)之進料時間為130分鐘。觸媒2(MBS)之進料時間為120分鐘。單體混合物

(AMD/DADMAC)之進料時間為105分鐘。將反應混合物的溫度保持在100℃，且在觸媒及單體進料期間必須將混合物回流。當觸媒1進料結束時，將反應混合物在100℃保持45分鐘。將產物(BP-1)冷卻到低於25℃。

【0049】BP-1之乾燥含量為40.0重量百分比，溶液黏度為159mPas，及pH為3.8。SEC分析之平均分子量(MW)為8400克/莫耳。在聚合物溶液中未偵測到未反應的丙烯醯胺，且其量低於偵測限度5毫克/公斤溶液。未反應的丙烯醯胺對應小於12.5毫克/公斤乾燥材料之值。

陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物系列1，基本聚合物BP-1之乙二醛化反應

【0050】藉以下步驟製造GPAM產物。將BP-1與水配量至反應器中。將混合物混合5分鐘。以NaOH之10重量百分比溶液(約1.2克)將pH調整成7-8。將乙二醛加入反應器中。將混合物混合5分鐘。將溫度調整成23-26℃。以NaOH之32重量百分比溶液將pH調整成8.7-9.2。以反應時間函數監控黏度。如果pH降低到小於8.7，則以NaOH之32重量百分比溶液重新調整成約9.0。NaOH之32重量百分比溶液總量為約4克。在乙二醛化反應期間將溫度保持在23-26℃。當黏度增加到目標值時，立刻添加硫酸溶液(20重量百分比)及/或甲酸而將反應中止，且將pH降低至約3.0。測定乾燥含量、黏度、pH、未反應乙二醛、及Mw。

【0051】材料量、基本聚合物中乙二醛對醯胺的莫耳比例、及開始之乙二醛濃度示於表1。測定值示於表2。

GPAM產物 1-A及 1-B為未緩衝參考。

表 1.GPAM系列 1

產物 物質	GPAM 1-A 量，克	GPAM 1-B 量，克	GPAM 1-C 量，克	GPAM 1-D 量，克	GPAM 1-E 量，克	GPAM 1-F 量，克
BP-1 (40.0 重量百分比)	177.1	179.6	182.9	180.6	181.9	177.1
水	734.4	734.4	734.4	737.7	737	735.7
乙二醛 (40.0 重量百分比)	66.52	64.06	64.1	63.0	61.9	66.5
甲酸 (25 重量百分比)	0.0	0.0	3.7	3.7	4.2	5.6
乙二醛/醯胺 莫耳比例	0.64	0.61	0.61	0.60	0.58	0.64
開始之乙二醛， 重量百分比	2.66	2.56	2.56	2.52	2.47	2.66

表 2.GPAM系列 1之測定值

產物	甲酸 (毫莫耳/升)	乾燥 含量 (%)	黏度 (mPas)	pH	電荷密度 (meq/克，乾燥)	組成物中的未反應 乙二醛 (%)	全部乙二醛 之未反應 乙二醛 (%)
GPAM 1-A	0	10.0	22	3.1	~0.95	0.99	37
GPAM 1-B	0	10.1	18	3.1	~0.95	0.99	39
GPAM 1-C	20	9.9	26	3.0	~0.95	0.98	38
GPAM 1-D	20	9.7	26	3.0	~0.95	0.93	37
GPAM 1-E	23	9.7	24	3.0	~0.95	0.90	36
GPAM 1-F	31	10.0	24	3.0	~0.95	0.98	37

【0052】 GPAM 1-A之重量平均分子量 MW為 464,200 克/莫耳，及 GPAM 1-B為 460,250克/莫耳。基於表 2中全部樣品之類似乾燥含量及黏度，可預期樣品的重量平均分子量 MW之幅度類似。

【0053】 乾燥含量為約 10%、及全部乙二醛之未反應乙二醛量小於 40%之陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物具有小於組成物總重量之 1 重量百分比的未反應乙二醛。

【0054】 GPAM系列 1產物儲存在 23℃ 及 35℃。在儲存期間測定 pH及黏度。pH及黏度係在 25℃ 測定。結果示於

表 3 及 4。

表 3. 未緩衝 GPAM 系列 1 在 23℃ 及 35℃ 儲存期間的 pH 安定性

產物	GPAM 1-A	GPAM 1-A	GPAM 1-B	GPAM 1-B
時間/日	23℃	35℃	23℃	35℃
0	3.1	3.1	3.1	3.1
6	3.6	4.2	3.6	4.2
19	3.9	4.6	3.8	4.6
30	-	-	4.1	-

表 4. 經緩衝 GPAM 系列 1 在 35℃ 儲存期間的 pH 安定性

產物	GPAM 1-C	GPAM 1-D	GPAM 1-E	GPAM 1-F
乙二醛/AMD	0.61	0.60	0.58	0.64
乾燥固體百分比	9.9	9.7	9.7	10.0
甲酸，mM	20	20	23	31
時間/日	pH	pH	pH	pH
0	3.0	3.0	3.0	3.0
8	3.3	3.2	3.2	3.0
20	3.3	3.2	3.1	3.0
33	3.3	3.2	3.1	3.0
49	-	-	3.3	3.1
60	-	-	3.3	3.1

【0055】未緩衝陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物之 pH 在儲存期間向上偏移。偏移速度在較高溫度加快。緩衝利於在 35℃ 經過 60 日將 pH 保持在小於 4。

【0056】緩衝改良 GPAM 產物的儲存安定性，如表 5 所示。

表 5.GPAM 系列 1 在 35℃ 儲存期間的黏度安定性

產物	GPAM 1-A	GPAM 1-B	GPAM 1-C	GPAM 1-D	GPAM 1-E	GPAM 1-F
乙二醛/AMD	0.64	0.61	0.61	0.60	0.58	0.64
乾燥固體百分比	10.0	10.1	9.9	9.7	9.7	10.0
甲酸，mM	0	0	20	20	23	31
在 35℃ 之日數	mPas	mPas	mPas	mPas	mPas	mPas
0	22	18	26	26	24	24
6	23	18	-	-	-	-
8	-	-	28	25	22	23
19	凝膠	27	-	-	-	-
20		-	36	28	24	25
30		凝膠	-	-	-	-
33			75	35	27	27
49			凝膠	凝膠	39	35
60					71	44

[實 施 例 2]

GPAM 系 列 2 之 聚 丙 烯 醯 胺 基 本 聚 合 物 (BP-2)(DADMAC 含 量 為 單 體 之 14.3 莫 耳 百 分 比 (單 體 之 27.5 重 量 百 分 比))

【0057】將 水 (148 克)、 氯 化 二 烯 丙 基 二 甲 銨 (DADMAC)之 65 重 量 百 分 比 水 溶 液 (32.1 克)、二 伸 乙 三 胺 五 乙 酸 (DTPA)之 40 重 量 百 分 比 水 溶 液 (0.50 克)、與 檸 檬 酸 (0.81 克)進 料 至 反 應 器 中。將 pH 以 氫 氧 化 鈉 溶 液 (20 重 量 百 分 比)調 整 成 4.5-5.0。將 混 合 物 加 熱 到 100℃。施 加 小 氮 氣 流。將 丙 烯 醯 胺 (AMD)之 50 重 量 百 分 比 水 溶 液 (444 克)、與 DADMAC 之 65 重 量 百 分 比 水 溶 液 (97.4 克)進 料 至 單 體 槽 中 且 混 合 5 分 鐘。將 APS(5.4 克)溶 於 水 (35.0 克)中 而 在 觸 媒 1 槽 中 製 造 過 硫 酸 銨 (APS)溶 液。將 MBS(10.9 克)溶 於 水 (34.2 克)中 而 在 觸 媒 2 槽 中 製 造 偏 亞 硫 酸 氫 鈉 (MBS)溶 液。當 水 顯 然 沸 騰 /回 流 且 溫 度 為 100℃ 時，同 時 開 始 觸 媒 1(APS)、觸 媒 2(MBS)、及 單 體 混 合 物

(AMD/DADMAC)進料。反應時間開始。觸媒1(APS)之進料時間為130分鐘。觸媒2(MBS)之進料時間為120分鐘。單體混合物(AMD/DADMAC)之進料時間為105分鐘。將反應混合物的溫度保持在100℃，且在觸媒及單體配量期間必須將混合物回流。當觸媒1進料結束時，將反應混合物在100℃保持45分鐘。將產物冷卻到低於25℃，然後分析。

【0058】乾燥含量為40.0重量百分比，溶液黏度為117mPas，及pH為3.5。在聚合物溶液中未偵測到未反應丙烯醯胺，且其量低於偵測限度5毫克/公斤溶液。未反應丙烯醯胺對應小於12.5毫克/公斤乾燥材料之值。

陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物系列2，基本聚合物BP-2之乙二醛化反應

【0059】藉以下步驟製造GPAM產物。將BP-2與水配量至反應器中。將混合物混合5分鐘。以NaOH之10重量百分比溶液(約1.2克)將pH調整成7-8。將乙二醛加入反應器中。將混合物混合5分鐘。將溫度調整成23-26℃。以NaOH之32重量百分比溶液將pH調整成8.7-9.2。以反應時間函數監控黏度。如果pH降低到小於8.7，則以NaOH之32重量百分比溶液重新調整成約9.0。NaOH之32百分比溶液總量為約4克。在乙二醛化反應期間將溫度保持在23-26℃。當黏度增加到目標值時，立刻添加甲酸(99%)而將反應中止。測定乾燥含量、黏度、pH、自由乙二醛(未反應乙二醛)。

【0060】材料量、基本聚合物中乙二醛對醯胺的莫耳

比例、及開始之乙二醛濃度示於表 6。測定值示於表 7。
GPAM產物的儲存安定性示於表 8及 9。

表 6.GPAM系列 2

產物	GPAM 2-A	GPAM 2-B	GPAM 2-C
物質	量，克	量，克	量，克
BP-2(40 重量百分比)，克	184.6	186.2	187.9
水，克	744.2	744.2	744.0
乙二醛(40 重量百分比)，克	62.1	60.5	59.0
甲酸(99%)，克	4.2	4.2	4.2
乙二醛/醯胺莫耳比例	0.60	0.58	0.56
開始之乙二醛，重量百分比	2.48	2.42	2.36

表 7.GPAM系列 2之測定值

產物	GPAM 2-A	GPAM 2-B	GPAM 2-C
乙二醛/AMD 莫耳比例	0.60	0.58	0.56
甲酸，mM	90	90	90
乾燥固體，%	9.91	10.1	10.2
黏度，mPas	24.2	23.5	23
pH	3.0	3.0	3.0
電荷密度，meq/克，乾燥	~1.2	~1.2	~1.2
組成物中的未反應乙二醛，%	0.80	0.77	0.81
全部乙二醛之未反應乙二醛，%	32.0	31.8	34.1

表 8.GPAM系列 2在 35℃ 儲存期間的黏度及 pH安定性

儲存時間	GPAM 2-A	GPAM 2-A	GPAM 2-B	GPAM 2-B	GPAM 2-C	GPAM 2-C
日	黏度，mPas	pH	黏度，mPas	pH	黏度，mPas	pH
0	24.2	3.0	23.5	3.00	23.0	3.00
23	22.2	3.16	21.0	3.21	22.3	3.17
57	24.4	3.29	23.7	3.30	26.4	3.26
86	24.9	3.25	24.5	3.27	28.9	3.28
104	25.1	3.26	23.5	3.28	23.9	3.27

【0061】當濃度為 40%之聚丙烯醯胺基本聚合物的黏度小於 120mPas，未反應乙二醛小於全部乙二醛之 35 重量百分比，且將 GPAM緩衝時，可將 GPAM之未反應乙二醛含量維持小於 1.0 重量百分比，及在 35℃ 的儲存安定性超過 100 日。

表 9.GPAM 系列 2 在 23℃ 儲存期間的黏度及 pH 安定性

儲存時間	GPAM 2-A	GPAM 2-A	GPAM 2-B	GPAM 2-B	GPAM 2-C	GPAM 2-C
日	黏度，mPas	pH	黏度，mPas	pH	黏度，mPas	pH
0	24.2	3.0	23.5	3.0	23.0	3.0
23	22.9	3.15	21.6	3.14	21.5	3.12
63	24.2	3.31	22.8	3.32	23.1	3.27
86	24.7	3.27	23.3	3.29	23.2	3.27
104	25.1	3.28	24.6	3.31	33.3	3.28

〔 實 施 例 3 〕

GPAM 系 列 3 之 聚 丙 烯 醯 胺 基 本 聚 合 物 (BP-3)(DADMAC 含 量 為 單 體 之 24.2 莫 耳 百 分 比 (單 體 之 42.0 重 量 百 分 比))

【0062】將 水 (168 克)、 氯 化 二 烯 丙 基 二 甲 銨 (DADMAC)之 65 重 量 百 分 比 水 溶 液 (53.2 克)、 二 伸 乙 三 胺 五 乙 酸 (DTPA)之 40 重 量 百 分 比 水 溶 液 (0.62 克)、 與 檸 檬 酸 (0.81 克)進 料 至 反 應 器 中 。 將 pH 以 氫 氧 化 鈉 溶 液 (20 重 量 百 分 比)調 整 成 4.5-5.0 。 將 混 合 物 加 熱 到 100℃ 。 施 加 小 氮 氣 流 。 將 丙 烯 醯 胺 (AMD)之 50 重 量 百 分 比 水 溶 液 (356.6 克)、 與 DADMAC 之 65 重 量 百 分 比 水 溶 液 (144.7 克)進 料 至 單 體 槽 中 且 混 合 5 分 鐘 。 將 APS(4.4 克)溶 於 水 (32.3 克)中 而 在 觸 媒 1 槽 中 製 造 過 硫 酸 銨 (APS)溶 液 。 將 MBS(8.8 克)溶 於 水 (31.5 克)中 而 在 觸 媒 2 槽 中 製 造 偏 亞 硫 酸 氫 鈉 (MBS)溶 液 。 當 水 顯 然 沸 騰 /回 流 且 溫 度 為 100℃ 時 ， 同 時 開 始 觸 媒 1(APS)、 觸 媒 2(MBS)、 及 單 體 混 合 物 (AMD/DADMAC)進 料 。 反 應 時 間 開 始 。 觸 媒 1(APS)之 進 料 時 間 為 130 分 鐘 。 觸 媒 2(MBS)之 進 料 時 間 為 120 分 鐘 。 單 體 混 合 物 (AMD/DADMAC)之 進 料 時 間 為 105 分 鐘 。 將 反 應 混 合 物 的 溫 度 保 持 在 100℃ ， 且 在 觸 媒 及 單 體 配 量 期

間必須將混合物回流。當觸媒1進料結束時，將反應混合物在100℃保持45分鐘。將產物冷卻到低於25℃，然後分析。

【0063】乾燥含量為40.0重量百分比，溶液黏度為99mPas，及pH為3.9。在聚合物溶液中未偵測到未反應的丙烯醯胺，且其量低於偵測限度5毫克/公斤溶液。未反應的丙烯醯胺對應小於12.5毫克/公斤乾燥材料之值。

陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物系列3，基本聚合物BP-3之乙二醛化反應

【0064】藉使用實施例2所述步驟製造GPAM產物。材料量、聚丙烯醯胺基本聚合物中乙二醛對醯胺的莫耳比例、及開始之乙二醛濃度示於表10。測定值示於表11。GPAM產物的儲存安定性示於表12。

表 10.GPAM 系列 3

產物	GPAM 3-A	GPAM 3-B
物質	量，克	量，克
BP-3(40 重量百分比)	189.0	191.4
水	746.3	746.3
乙二醛(40 重量百分比)	57.8	55.5
甲酸(99%)	1.86	1.86
乙二醛/醯胺莫耳比例	0.68	0.64
開始之乙二醛，重量百分比	2.31	2.22

表 11.GPAM 系列 3 之測定值

產物	GPAM 3-A	GPAM 3-B
乙二醛/AMD 莫耳比例	0.68	0.64
甲酸，mM	40	40
乾燥固體，%	9.97	9.90
黏度，mPas	24.3	23.4
pH	2.99	3.00
電荷密度，meq/克，乾燥	~1.8	~1.8
組成物中的未反應乙二醛，%	0.87	0.81
全部乙二醛之未反應乙二醛，%	37.7	36.5

表 12.GPAM 系列 3 在 23℃ 儲存期間的黏度及 pH 安定性

儲存時間	GPAM 3-A	GPAM 3-A	GPAM 3-B	GPAM 3-B
日	黏度，mPas	pH	黏度，mPas	pH
0	24.3	2.99	23.4	3.00
37	22.4	3.22	22.2	3.22
120	22.8	3.31	21.8	3.31

【0065】當未反應乙二醛之量小於全部乙二醛之 40 重量百分比時，得到未反應乙二醛含量小於 1.0 重量百分比，及在 23℃ 的儲存安定性超過 120 日之 GPAM 溶液。

〔實施例 4：應用例〕

【0066】測試紙漿由 70% 之桉樹經漂白硬木牛皮紙漿 (純化級 SR23)、及 30% 之松樹經漂白牛皮紙漿 (純化級 SR20) 組成。紙漿混合物性質示於表 13。

表 13.紙漿混合物的性質

pH	6.81
濁度，NTU	0.8
導電度， $\mu\text{S}/\text{公分}$	1099
陽離子性需求， $\mu\text{ekv}/\text{l}$	18.28
仄他電位，毫伏	-18.0
稠度，克/升	4.9

【0067】爲了製備實驗室紙片，將原料以導電度受控水稀釋成稠度爲 0.5%，及爲了測試仄他電位紙漿，將原料以導電度受控水稀釋成稠度爲 2.0%。導電度受控水係由自來水藉由添加 NaCl 直到水達到 1500 $\mu\text{S}/\text{公分}$ 之導電度而製成。藉 NaOH 將稀釋紙漿之 pH 調整成 7.0。在紙片形成前 60 秒添加強度組成物。使用 Rapid Köthen 紙片形成機，依照 ISO 5269-2:2012 以自來水稀釋而形成基礎重量爲 80 克/平方米之紙卡。藉稀釋原料體積而調整紙片的基礎重量，及將原料部分之量保持固定。將紙片在真空乾燥機中於 92℃ 及 1000 毫巴下乾燥 6 分鐘。在測試前依照

ISO 187將實驗室紙片在23℃以50%相對濕度預先調節24小時。使用的紙漿及紙片測試裝置及標準示於表14。指數化強度值為將強度除以紙/紙板的基礎重量。

表 14.紙漿及紙片測試裝置及標準

性質/測量	裝置/標準
pH	Knick Portamess 911
濁度(NTU)	WTW Turb 555IR
導電度(mS/公分)	Knick Portamess 911
電荷(μekv/l)	Mütek PCD 03
灰他電位(毫伏)	Mütek SZP-06
稠度(克/升)	ISO 4119
基礎重量	Mettler Toledo/ISO 536
灰分，525℃	ISO 1762
濕瞬間拉伸強度	Lorentzen & Wettre 拉伸測試儀/ISO 3781:2011，1分鐘之浸泡時間
拉伸強度	Lorentzen & Wettre 拉伸測試儀/ISO 1924-3

【0068】測試的強度化學組成物示於表15。GPAM參考件之電荷密度為1.8meq/克乾重，及未反應乙二醛含量為1.2重量百分比。測試點及結果示於表16。測試點1-4為參考點。在表16中，測試點4之灰他電位為正，且表示配量過度而在製紙製程中造成如起泡、沈積、或紙片脫離問題之困擾。本發明之GPAM組成物在2-4公斤/噸乾重配量下，產生較高的乾燥拉伸強度值。又在2-4公斤/噸乾重配量下之瞬時濕拉伸係類似或更佳。

表 15.測試的組成物

組成物	GPAM 參考件	GPAM 1-C	GPAM 1-E	GPAM 1-F
乾燥材料，%	12.5	9.9	9.7	10.0
黏度，mPas	23	26	24	24
pH	3.4	3.0	3.0	3.0

表 16. 測試點及結果

測試 號碼	GPAM 參考件	GPAM 1-3	GPAM 1-6	GPAM 1-7	灰他 電位	拉伸 指數	濕瞬間 拉伸指數
	公斤/噸 乾重	公斤/噸 乾重	公斤/噸 乾重	公斤/噸 乾重	毫伏	Nm/克	Nm/克
1	0				-90	45.4	0.9
2	1				-74	50.4	3.4
3	2				-38	53.0	5.0
4	4				11	57.5	6.7
5		1			-81	51.2	3.2
6		2			-67	55.0	5.0
7		4			-34	56.7	6.9
8			1		-82	48.9	3.3
9			2		-62	55.2	5.2
10			4		-25	57.0	7.5
11				1	-78	49.3	3.5
12				2	-61	54.9	5.2
13				4	-29	59.2	7.6

【符號說明】

無。

發明摘要

※ 申請案號：106122865

※ 申請日：106/07/07

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物、其用途及增加紙或紙板等的強度性質之方法

GLYOXYLATED POLYACRYLAMIDE POLYMER COMPOSITION,
ITS USE AND METHOD FOR INCREASING THE STRENGTH
PROPERTIES OF PAPER, BOARD OR THE LIKE

【中文】

本發明關於一種儲存安定性改良的用於製造紙或紙板等之陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物，其水性組成物包含乾燥含量為5-15%，陽離子性電荷密度在0.8-1.8meq/克乾燥聚合物之範圍的乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物，及緩衝酸。該水性組成物之pH在2.2-4.0之範圍，及在35℃儲存30日後、或在23℃儲存60日後，使用布氏(Brookfield)黏度計在25℃測量黏度為小於80mPas。

【英文】

A cationic glyoxylated polyacrylamide polymer composition having improved storage stability for use in manufacture of paper, board or the like, which aqueous composition comprises a glyoxylated polyacrylamide polymer having a cationic charge density in the range of 0.8 – 1.8 meq/g of dry polymer in dry content of 5 – 15 % and a buffering acid. The aqueous composition has pH in the range of 2.2 – 4.0 and a viscosity of less than 80 mPas measured at 25 °C by using a Brookfield viscometer after 30 days storage at 35 °C or after 60 days storage at 23 °C.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

申請專利範圍

1. 一種陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物，
其特徵為該組成物包含：
 - 乾燥含量為 5-15%，陽離子性電荷密度在 0.8-1.8meq/克乾燥聚合物之範圍的乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物，
 - 水性介質，及
 - 緩衝酸，及該水性組成物之 pH 在 2.2-4.0 之範圍。
2. 如請求項 1 之組成物，其中該組成物包含小於組成物總重量之 1 重量百分比之量的未反應乙二醛。
3. 如請求項 1 或 2 之組成物，其中該乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物之乾燥含量較佳為 6-13%，更佳為 8-12%，且甚至更佳為 9-11%。
4. 如以上請求項中任一項之組成物，其中該組成物在 35℃ 儲存 30 日後，較佳為 45 日後，且更佳為 60 日後，或在 23℃ 儲存 60 日後，較佳為 90 日後，且更佳為 120 日後，使用布氏 (Brookfield) 黏度計在 25℃ 測量黏度為小於 80mPas。
5. 如以上請求項中任一項之組成物，其中該組成物在 35℃ 儲存 30 日後、或在 23℃ 儲存 60 日後，使用布氏 (Brookfield) 黏度計在 25℃ 測量黏度為小於 50mPas。
6. 如以上請求項中任一項之組成物，其中該乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物之陽離子性電荷密度在 1.0-1.7，且較佳為在 1.1-1.5meq/克乾燥聚合物之範圍。

- 7.如以上請求項中任一項之組成物，其中該水性組成物之pH較佳為在2.5-3.5之範圍，且更佳為在2.8-3.5之範圍。
- 8.如以上請求項中任一項之組成物，其中在乙二醛化反應之後，直接在25℃使用布氏黏度計測量該組成物之黏度為17-27mPas。
- 9.如以上請求項中任一項之組成物，其中該乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物之重量平均分子量MW為>250,000克/莫耳，且較佳為>300,000克/莫耳。
- 10.如以上請求項中任一項之組成物，其中該乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物之乙二醛對丙烯醯胺單元莫耳比例在0.50-0.65之範圍，且較佳為在0.56-0.63之範圍。
- 11.如以上請求項中任一項之組成物，其中按全部乙二醛計，該組成物包含小於50重量百分比，較佳為小於45重量百分比，更佳為小於40重量百分比，且甚至更佳為小於37重量百分比之未反應的乙二醛。
- 12.如以上請求項中任一項之組成物，其中該緩衝酸為包含較佳為10-200毫莫耳/升之量，且更佳為20-150毫莫耳/升之量的甲酸，或較佳為5-100毫莫耳/升之量，且更佳為10-60毫莫耳/升之量的檸檬酸之水溶液。
- 13.一種製造如請求項1至12中任一項之陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物之水性組成物之方法，其特徵為該方法包含：
 - 在鹼性水溶液中將乙二醛與聚丙烯醯胺基本聚合物反應，其中該聚丙烯醯胺基本聚合物包含至

少 9 莫耳百分比之選自氯化二烯丙基二甲銨 (DADMAC)、氯化 3-(丙烯醯胺基丙基)三甲銨 (APTAC)、氯化 3-(甲基丙烯醯胺基丙基)三甲銨 (MAPTAC)、及其組合之陽離子性單體，及其中使用布氏黏度計在 25℃ 測量該聚丙烯醯胺基本聚合物在 40% 之固體含量之黏度為 50-170mPas，較佳為 60-150mPas，且更佳為 70-130mPas，及當使用布氏黏度計在 25℃ 測量該水溶液之黏度為 17-27mPas，且較佳為 20-25mPas 時，藉由對該乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物之水性組成物添加緩衝酸，視情況及礦物酸，以將 pH 安定在 2.2-4.0 之範圍，而終止乙二醛化反應。

14. 如請求項 13 之方法，其中該聚丙烯醯胺基本聚合物包含較佳為至少 10 莫耳百分比，且更佳為至少 12 莫耳百分比之陽離子性單體。
15. 如請求項 13 或 14 之方法，其中該聚丙烯醯胺基本聚合物包含 9-40 莫耳百分比，較佳為 10-30 莫耳百分比，更佳為 12-25 莫耳百分比，且甚至更佳為 12-20 莫耳百分比之陽離子性單體。
16. 如請求項 13 至 15 中任一項之方法，其中該聚丙烯醯胺基本聚合物之重量平均分子量 MW 為在 4,000-12,000 克/莫耳之範圍，較佳為在 5,000-11,000 克/莫耳之範圍，更佳為在 6,000-10,000 克/莫耳之範圍，且甚至更佳為在 6,500-9,000 克/莫耳之範圍。
17. 一種如請求項 1 至 12 中任一項之乙二醛化的聚丙烯醯

胺聚合物組成物之用途，其係用於改良紙或紙板等的強度性質。

18.一種增加紙或紙板等的強度性質之方法，其包含：

- 得到纖維原料，
- 將如請求項1至12中任一項之陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物加入至該纖維原料，及
- 將該纖維原料形成紙或紙板等。

19.如請求項18之方法，其中在添加該陽離子性乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物之前，該纖維原料之仄他(zeta)電位在-25毫伏至+10毫伏，較佳為-15毫伏至+10毫伏之範圍。

20.如請求項19之方法，其中該纖維原料之仄他電位為負。

21.如請求項18至20中任一項之方法，其中以0.5-4公斤乾燥組成物/噸乾燥原料，較佳為1-3公斤乾燥組成物/噸乾燥原料之量，添加乙二醛化的聚丙烯醯胺聚合物組成物。

22.如請求項18至21中任一項之方法，其中將該聚合物組成物加入至包含至少50重量百分比之未漂白牛皮紙漿、經漂白牛皮紙漿、或再生紙漿的該纖維原料。