



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I541407 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 11 日

(21)申請案號：099111762

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 04 月 15 日

(51)Int. Cl. : D21H21/00 (2006.01)

D21H17/42 (2006.01)

D21H17/44 (2006.01)

D21H17/63 (2006.01)

(30)優先權：2009/04/28 美國

12/431,356

(71)申請人：奈寇公司 (美國) NALCO COMPANY (US)

美國

(72)發明人：程衛國 CHENG, WEIGUO (CN)；葛壘 羅斯 T GRAY, ROSS T. (US)

(74)代理人：桂齊恆；閻啟泰

(56)參考文獻：

TW 210369

TW 360730

DE 4436317A1

US 2009/0065162A1

審查人員：陳進來

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：1 共 39 頁

(54)名稱

製備供造紙程序用的絮凝填料粒子之穩定分散液的方法

METHOD OF PREPARING A STABLE DISPERSION OF FLOCCULATED FILLER PARTICLES FOR USE IN PAPERMAKING PROCESSES

(57)摘要

本發明係關於一種製備供造紙程序用之絮凝填料粒子之穩定分散液的方法，其包含依序將第一絮凝劑添加至填料粒子之水性分散液中，接著對該分散液進行剪切，隨後將第二絮凝劑添加至該分散液，且將所得填料絮凝物進一步剪切成所要粒度，從而獲得具有規定且可控制之粒度分布的抗剪切填料絮凝物。此外，可將中和助凝劑添加至該分散液中以在添加該第一絮凝劑之前部分或完全中和填料之電荷。

A method of preparing a stable dispersion of flocculated filler particles for use in papermaking processes comprises sequential addition of a first flocculating agent to an aqueous dispersion of filler particles followed by shearing of the dispersion, followed by addition of a second flocculating agent to the dispersion and further shearing of the resultant filler flocs to the desired particle size resulting in shear resistant filler flocs with a defined and controllable size distribution. In addition, a neutralizing coagulant can be added to the dispersion to partially or completely neutralize the charge of the filler before the first flocculating agent is added.

指定代表圖：

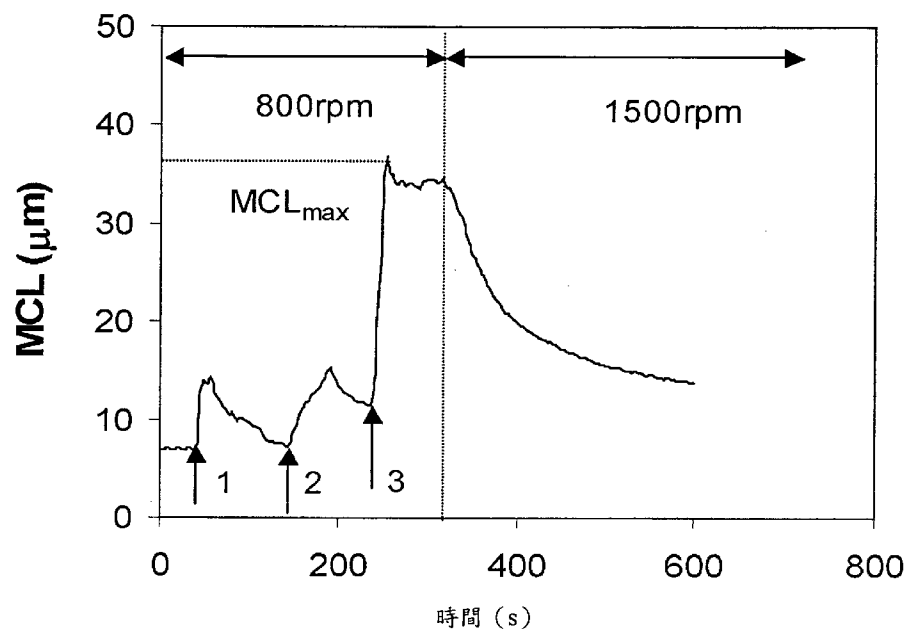
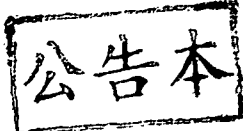


圖1



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99111762

※申請日：99.4.15

※IPC 分類：D21H 21/60, 17/42, 17/44, 17/63

## 一、發明名稱：(中文/英文)

製備供造紙程序用的絮凝填料粒子之穩定分散液的方法

Method of Preparing a Stable Dispersion of Flocculated Filler Particles for Use in Papermaking Processes

## 二、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備供造紙程序用之絮凝填料粒子之穩定分散液的方法，其包含依序將第一絮凝劑添加至填料粒子之水性分散液中，接著對該分散液進行剪切，隨後將第二絮凝劑添加至該分散液，且將所得填料絮凝物進一步剪切成所要粒度，從而獲得具有規定且可控制之粒度分布的抗剪切填料絮凝物。此外，可將中和助凝劑添加至該分散液中以在添加該第一絮凝劑之前部分或完全中和填料之電荷。

## 三、英文發明摘要：

A method of preparing a stable dispersion of flocculated filler particles for use in papermaking processes comprises sequential addition of a first flocculating agent

to an aqueous dispersion of filler particles followed by shearing of the dispersion, followed by addition of a second flocculating agent to the dispersion and further shearing of the resultant filler flocs to the desired particle size resulting in shear resistant filler flocs with a defined and controllable size distribution. In addition, a neutralizing coagulant can be added to the dispersion to partially or completely neutralize the charge of the filler before the first flocculating agent is added.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

## 六、發明說明：

相關申請案之交叉引用

本申請案為 2007 年 9 月 12 日申請的申請中之美國專利申請案第 11/854,044 號之部分接續申請案。

聯邦政府贊助之研究或開發的相關聲明

不適用。

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於造紙中所用之填料的預絮凝，特定言之，揭示在高填料含固量下具有規定且可控制之粒度分布之抗剪切填料絮凝物的製備。

### 【先前技術】

增加印刷用紙及書寫用紙中填料之含量對改良產品品質以及減少原料及能量成本極其重要。然而，用填料（如碳酸鈣及黏土）取代纖維素纖維會降低成品紙張之強度。當填料含量增加時，另一問題為維持填料在三維紙張結構中均勻分布的難度增加。一種減少填料含量增加所致之此等負面效應的方法為在將填料添加至造紙機之濕部流送系統（wet end approach system）中之前使該填料預絮凝。

術語「預絮凝（preflocculation）」之定義為經由用助凝劑及/或凝聚劑處理而將填料粒子修飾成黏聚物。程序之絮凝處理及剪切力決定在添加至紙料中之前絮凝物的粒度分布及穩定性。現代高速造紙中所呈現之化學環境及高流

體剪切速率要求填料絮凝物穩定且抗剪切。預絮凝處理所提供之絮凝物的粒度分布應使填料含量增加所致之紙張強度降低的情況減至最低，使填料粒子所致之光效率損失減至最低，且使對紙張均一性及可印性的負面影響減至最低。此外，整個系統必須具有經濟可行性。

因此，高剪切穩定性與尖銳粒度分布之組合對填料預絮凝技術的成功至關重要。然而，由單獨低分子量助凝劑（包括通常所用之澱粉）形成之填料絮凝物傾向於具有相對較小的粒度，該粒度在造紙機之高剪切力下遭破壞。由單一高分子量凝聚劑形成之填料絮凝物傾向於具有難以控制的寬粒度分布，且該粒度分布在較高填料含固量下更甚，此主要歸因於黏性凝聚劑溶液混入漿料中之情況較差。因此，需要改良之預絮凝技術。

本節所述之技術不欲承認本文所提及之任何專利、公開案或其他資訊皆為關於本發明之「先前技術」，除非明確表示如此。此外，本節不應視為意謂已進行資料搜集或不存在如 37 C.F.R. § 1.56(a)中所定義之其他相關資訊。

### 【發明內容】

至少一個具體實例係有關一種製備供造紙程序用的具有特定粒度分布之絮凝填料粒子之穩定分散液的方法，其包含 a) 提供填料粒子之水性分散液；b) 以足以在分散液中均一混合而不會引起填料粒子顯著絮凝的量將第一絮凝劑添加至分散液中；c) 以足以在第一絮凝劑存在下引發填

料粒子絮凝的量將第二絮凝劑添加至分散液中；及 d) 視情況對絮凝分散液進行剪切以提供具有所要粒度之填料絮凝物的分散液。

至少一個具體實例係有關一種自紙漿製造紙製品的方法，其包含形成水性纖維素造紙配料，將如本文所述而製備之填料絮凝物的水性分散液添加至該配料中，對該配料進行濾水以形成紙張且乾燥該紙張。形成造紙配料、濾水及乾燥之步驟可以熟習此項技術者一般已知的任何習用方式進行。

至少一個具體實例係有關一種併有如本文所述而製備之填料絮凝物的紙製品。

下文具體參考圖式來描述本發明之實施方式。

### 【實施方式】

出於本申請案之目的，此等術語之定義如下：

「助凝劑 (Coagulant)」意謂相較於凝聚劑具有較高電荷密度及較低分子量之物質組成物，當將其添加至含有細碎懸浮粒子之液體中時，會經由離子電荷中和機制而使固體失穩且聚集。

「凝聚劑 (Flocculant)」意謂具有低電荷密度及高分子量 (超過 1,000,000) 之物質組成物，當將其添加至含有細碎懸浮粒子之液體中時，會經由粒子間架橋機制使固體失穩且聚集。

「絮凝劑 (Flocculating Agent)」意謂當添加至液體中

時會使該液體中膠態及細碎懸浮粒子失穩且聚集之物質組成物；凝聚劑及助凝劑可為絮凝劑。

「GCC」意謂藉由研磨天然存在之碳酸鈣岩石而製造之研磨碳酸鈣。

「PCC」意謂以合成方式製備之沈澱碳酸鈣。

適用於本發明之填料已為熟知且市售可得。其典型地將包括用於增加不透明度或亮度、增加平滑度或減少紙張或紙板成本之任何無機或有機粒子或顏料。代表性填料包括碳酸鈣、高嶺黏土、滑石、二氧化鈦、三水合氧化鋁、硫酸鋁、氫氧化鎂及其類似物。碳酸鈣包括呈乾燥或分散漿料形式之GCC、白堊、任何形態之PCC及呈分散漿料形式之PCC。GCC及PCC漿料之一些實例提供於同在申請中之美國專利申請案第12/323,976號中。典型地使用聚丙烯酸聚合物分散劑或聚磷酸鈉分散劑來製備呈分散漿料形式之GCC或PCC。此等分散劑中之每一者賦予碳酸鈣粒子顯著的陰離子電荷。亦可使用聚丙烯酸聚合物或聚磷酸鈉來分散高嶺黏土漿料。

在一具體實例中，填料係選自碳酸鈣及高嶺黏土及其組合。

在一具體實例中，填料係選自沈澱碳酸鈣、研磨碳酸鈣及高嶺黏土及其混合物。

第一絮凝劑當與帶陽離子電荷之填料一起使用時較佳為陽離子性聚合凝聚劑，且當與帶陰離子電荷之填料一起使用時較佳為陰離子性聚合凝聚劑。然而，其可呈陰離子

性、非離子性、兩性離子性或兩性的，只要其將均一混入高含固量漿料中而不引起顯著絮凝即可。

「不引起顯著絮凝」之定義為在第一絮凝劑存在下填料不發生絮凝，或形成與添加第二絮凝劑後所產生之絮凝物相比較小且在中等剪切條件下不穩定的絮凝物。使用具有直徑 5 cm 之四葉片式渦輪葉輪的 IKA RE16 攪拌馬達以 800 rpm 在 600 ml 燒杯中混合 300 ml 樣品所提供的剪切即定為中等剪切。此剪切應與現代造紙機之流送系統中所呈現之剪切類似。

適合凝聚劑之分子量一般超過 1,000,000 且常超過 5,000,000。

典型地經由一或多種陽離子性、陰離子性或非離子性單體進行乙烯系加成聚合，經由一或多種陽離子性單體與一或多種非離子性單體共聚，經由一或多種陰離子性單體與一或多種非離子性單體共聚，經由一或多種陽離子性單體與一或多種陰離子性單體及視情況選用之一或多種非離子性單體共聚產生兩性聚合物，或經由一或多種兩性離子性單體及視情況選用之一或多種非離子性單體聚合形成兩性離子性聚合物來製備聚合凝聚劑。一或多種兩性離子性單體及視情況選用之一或多種非離子性單體亦可與一或多種陰離子性或陽離子性單體共聚以賦予兩性離子性聚合物以陽離子或陰離子電荷。適合凝聚劑之電荷含量一般小於 80 莫耳%且常小於 40 莫耳%。

儘管可使用陽離子性單體形成陽離子性聚合物凝聚

劑，但亦有可能使某些非離子性乙烯系加成聚合物反應產生帶陽離子電荷之聚合物。此種類型之聚合物包括經由聚丙烯醯胺與二甲胺及甲醛反應產生曼尼希衍生物（Mannich derivative）而製備的聚合物。

類似地，儘管可使用陰離子性單體形成陰離子性聚合物凝聚劑，但亦有可能對某些非離子性乙烯系加成聚合物進行修飾以形成帶陰離子電荷之聚合物。此種類型之聚合物包括（例如）藉由聚丙烯醯胺水解而製備的聚合物。

可製備呈固體形式、水溶液形式、油包水乳液形式或於水中之分散液形式的凝聚劑。代表性陽離子性聚合物包括（甲基）丙烯醯胺與甲基丙烯酸二甲胺基乙酯（DMAEM）、丙烯酸二甲胺基乙酯（DMAEA）、丙烯酸二乙胺基乙酯（DEAEA）、甲基丙烯酸二乙胺基乙酯（DEAEM）、或其主要使用硫酸二甲酯、氯甲烷或氯甲苯製得之四級銨形式的共聚物及三元共聚物。代表性陰離子性聚合物包括丙烯醯胺與丙烯酸鈉及/或 2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸（AMPS）之共聚物或已經水解以使丙烯醯胺基之一部分轉化成丙烯酸之丙烯醯胺均聚物。

在一具體實例中，凝聚劑具有至少 3 dL/g 之 RSV。

在一具體實例中，凝聚劑具有至少 10 dL/g 之 RSV。

在一具體實例中，凝聚劑具有至少 15 dL/g 之 RSV。

如本文所用之「RSV」表示比濃比黏度（reduced specific viscosity）。根據 *Determination of Molecular Weights*, Paul J. Flory, 第 266-316 頁, *Principles of Polymer Chemistry*,

Cornell University Press, Ithaca, NY, 第 VII 章 (1953), 在一系列實質上呈線性且充分溶劑化之聚合物同系物中, 稀聚合物溶液之「比濃比黏度 (RSV)」的量測指示聚合物鏈長及平均分子量。RSV 在既定聚合物濃度及溫度下量測且計算如下:

$RSV = [(\eta/\eta_0) - 1]/c$ , 其中  $\eta$  = 聚合物溶液之黏度,  $\eta_0$  = 相同溫度下溶劑之黏度, 且  $c$  = 溶液中聚合物之濃度。

濃度「 $c$ 」之單位為 (公克/100 毫升或公克/分升)。因此, RSV 單位為分升/公克 (dL/g)。除非另有規定, 否則使用 1.0 莫耳濃度之硝酸鈉溶液量測 RSV。此溶劑中聚合物之濃度為 0.045 g/dL。在 30°C 下量測 RSV。使用 75 號尺寸之 Cannon Ubbelohde 半微稀釋黏度計量測黏度  $\eta$  及  $\eta_0$ 。將黏度計在調整至  $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$  之恆溫浴中安裝在完全垂直之位置。在計算本文所述聚合物之 RSV 中所固有的典型誤差為約 0.2 dL/g。當同一系列中之兩種聚合物同系物具有類似的 RSV 時, 即指示該兩種聚合物具有類似的分子量。

如上文所論述, 以足以在分散液中均一混合而不會引起填料粒子顯著絮凝的量添加第一絮凝劑。在一具體實例中, 第一絮凝劑劑量介於每噸所處理填料 0.2 磅與 6.0 磅之間。在一具體實例中, 凝聚劑劑量介於每噸所處理填料 0.4 磅與 3.0 磅之間。出於本發明之目的, 「磅/噸 (lb/ton)」為劑量單位, 其意謂每 2,000 磅填料所對應的活性聚合物 (助凝劑或凝聚劑) 磅數。

第二絮凝劑可為在第一絮凝劑存在下可引發填料絮凝

之任何物質。在一具體實例中，第二絮凝劑係選自微粒、助凝劑、凝聚劑及其混合物。

適合之微粒包括矽質物質及聚合微粒。代表性矽質物質包括以二氧化矽為主之粒子、二氧化矽微凝膠、膠態二氧化矽、二氧化矽溶膠、矽膠、聚矽酸鹽、陽離子性二氧化矽、鋁矽酸鹽、聚鋁矽酸鹽、硼矽酸鹽、聚硼矽酸鹽、沸石及合成或天然存在之膨脹黏土。膨脹黏土可為膨潤土、鋰皂石、蒙脫石、微晶高嶺石、綠脫石、皂石、矽鈉鋅鋁石、拉長石、鎂質膨土及海泡石。

適用於本發明之聚合微粒包括陰離子性、陽離子性或兩性有機微粒。此等微粒典型地具有有限水溶性，可經交聯，且具有小於 750 nm 之未膨脹粒度。

陰離子性有機微粒包括 US 6,524,439 中所述且藉由水解丙烯醯胺聚合物微粒或藉由使陰離子性單體聚合而製備者，該陰離子性單體如(甲基)丙烯酸及其鹽、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸鹽、(甲基)丙烯酸磺乙酯、乙烯磺酸、苯乙烯磺酸、順丁烯二酸或其他二元酸或其鹽，或其混合物。此等陰離子性單體亦可與非離子性單體共聚，該非離子性單體為諸如(甲基)丙烯醯胺、N-烷基丙烯醯胺、N,N-二烷基丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯腈、N-乙烯基甲基乙醯胺、N-乙烯基甲基甲醯胺、乙酸乙烯酯、N-乙烯基吡咯啉酮及其混合物。

陽離子性有機微粒包括 US 6,524,439 中所述且藉由使如下單體聚合而製備者，諸如鹵化二烯丙基二烷基銨、氯

化丙烯醯氧烷基三甲基銨、二烷基氨基烷基化合物之(甲基)丙烯酸酯及其鹽及四級鹽，以及 N,N-二烷基氨基(甲基)丙烯醯胺、氯化(甲基)丙烯醯胺基丙基三甲基銨及丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯之酸或四級鹽及其類似物之單體。此等陽離子性單體亦可與非離子性單體共聚，該非離子性單體為諸如(甲基)丙烯醯胺、N-烷基丙烯醯胺、N,N-二烷基丙烯醯胺、(甲基)丙烯酸甲酯、丙烯腈、N-乙基甲基乙醯胺、N-乙基甲基甲醯胺、乙酸乙烯酯、N-乙基吡咯啉酮及其混合物。

兩性有機微粒係藉由使以上所列之至少一種陰離子性單體、以上所列之至少一種陽離子性單體及視情況選用的以上所列之至少一種非離子性單體的組合聚合來製備。

有機微粒中單體之聚合典型地在多官能交聯劑存在下進行。此等交聯劑在 US 6,524,439 中描述為具有至少兩個雙鍵、具有一個雙鍵與一個反應基或具有兩個反應基。此等試劑之實例為 N,N-亞甲基雙(甲基)丙烯醯胺、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、N-乙基丙烯醯胺、二乙烯苯、三烯丙基銨鹽、N-甲基烯丙基丙烯醯胺(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、丙烯醛、羥甲基丙烯醯胺、二醛(如乙二醛)、二環氧化合物及表氯醇。

在一具體實例中，微粒劑量介於每噸所處理填料 0.5 磅與 8 磅之間。在一具體實例中，微粒劑量介於每噸所處理填料 1.0 磅與 4.0 磅之間。

適合之助凝劑一般具有低於凝聚劑之分子量且具有高

密度之陽離子電荷基團。適用於本發明之助凝劑已為熟知且市售可得。其可為無機或有機的。代表性無機助凝劑包括礬、鋁酸鈉、聚氯化鋁或 PAC（其亦可稱為氯化羥鋁、羥氯化鋁及聚羥基氯化鋁）、硫酸化聚氯化鋁、聚矽硫酸鋁（polyaluminum silica sulfate）、硫酸鐵、氯化鐵及其類似物，以及其摻合物。

許多有機助凝劑經由縮聚形成。此種類型聚合物之實例包括表氯醇-二甲胺（EPI-DMA）共聚物及與氯交聯之 EPI-DMA 共聚物。

其他助凝劑包括二氯化乙烯與氯之聚合物、或在添加或不添加氯之情況下二氯化乙烯與二甲胺之聚合物、多官能胺（諸如二伸乙基三胺、四伸乙基五胺、己二胺及其類似物）與二氯化乙烯或多官能酸（如己二酸）之縮聚物以及經由縮合反應製備之聚合物（諸如三聚氰胺甲醛樹脂）。

其他助凝劑包括帶陽離子電荷之乙烯系加成聚合物，諸如以下之聚合物、共聚物及三元共聚物：(甲基)丙烯醯胺、二烯丙基-N,N-二取代鹵化銨、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯及其四級銨鹽、丙烯酸二甲胺基乙酯及其四級銨鹽、氯化甲基丙烯醯胺基丙基三甲基銨、氯化二烯丙基甲基( $\beta$ -丙醯胺基)銨、甲基硫酸( $\beta$ -甲基丙烯醯氧基乙基)三甲基銨、四級銨化聚乙烯基內醯胺、乙烯胺及已經反應產生曼尼希衍生物或四級曼尼希衍生物之丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺。適合之四級銨鹽可使用氯甲烷、硫酸二甲酯或氯甲苯來製備。三元共聚物可包括陰離子性單體，諸如丙烯酸或

2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸，只要聚合物上之總電荷呈陽離子性即可。此等聚合物（乙烯系加成聚合物與縮聚物）之分子量在低至數百至高達數百萬之範圍內。

其他適用作第二絮凝劑之聚合物包括化學性質在上文描述為如同凝聚劑之陽離子性、陰離子性或兩性聚合物。此等聚合物與凝聚劑之間的區別主要在於分子量。

第二絮凝劑可單獨使用或與一或多種其他第二絮凝劑組合使用。在一具體實例中，在添加第二絮凝劑之後將一或多種微粒添加至絮凝填料漿料中。

以足以在第一絮凝劑存在下引發填料粒子絮凝的量將第二絮凝劑添加至分散液中。在一具體實例中，第二絮凝劑劑量介於每噸所處理填料 0.2 磅與 8.0 磅之間。在一具體實例中，第二組份劑量介於每噸所處理填料 0.5 磅與 6.0 磅之間。

在一具體實例中，可在剪切之前將一或多種微粒添加至絮凝分散液中以提供進一步絮凝及/或縮窄粒度分布。

在一具體實例中，第二絮凝劑與第一絮凝劑帶相反電荷。

在一具體實例中，第一絮凝劑呈陽離子性且第二絮凝劑呈陰離子性。

在一具體實例中，第一絮凝劑係選自丙烯醯胺與甲基丙烯酸二甲胺基乙酯（DMAEM）或丙烯酸二甲胺基乙酯（DMAEA）之共聚物及其混合物。

在一具體實例中，第一絮凝劑為丙烯醯胺與丙烯酸二

甲胺基乙酯(DMAEA)之共聚物，其陽離子電荷含量為 5-50 莫耳%且 RSV > 15 dL/g。

在一具體實例中，第二絮凝劑係選自由部分水解之丙烯醯胺以及丙烯醯胺與丙烯酸鈉之共聚物組成之群。

在一具體實例中，第二絮凝劑為丙烯醯胺-丙烯酸鈉共聚物，其陰離子電荷為 5-40 莫耳%且 RSV 為 0.3-5 dL/g。

在一具體實例中，第一絮凝劑呈陰離子性且第二絮凝劑呈陽離子性。

在一具體實例中，第一絮凝劑係選自由部分水解之丙烯醯胺以及丙烯醯胺與丙烯酸鈉之共聚物組成之群。

在一具體實例中，第一絮凝劑為丙烯醯胺與丙烯酸鈉之共聚物，其陰離子電荷為 5-75 莫耳%且 RSV 為至少 15 dL/g。

在一具體實例中，第二絮凝劑係選自由表氯醇-二甲胺(EPI-DMA)共聚物、與氨交聯之 EPI-DMA 共聚物以及二烯丙基-N,N-二取代鹵化銨之均聚物組成之群。

在一具體實例中，第二絮凝劑為氯化二烯丙基二甲基銨之均聚物，其 RSV 為 0.1-2 dL/g。

在一具體實例中，第二絮凝劑係選自丙烯醯胺與甲基丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEM)或丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEA)之共聚物及其混合物。

在一具體實例中，第二絮凝劑為丙烯醯胺與丙烯酸二甲胺基乙酯(DMAEA)之共聚物，其陽離子電荷含量為 5-50 莫耳%且 RSV > 15 dL/g。

在添加至造紙配料中之前製備本發明之填料絮凝物的分散液。此製備可以分批方式或連續方式進行。此等漿料中填料之濃度典型地小於 80 質量%。其更典型地介於 5 質量%與 65 質量%之間。

分批程序可由具有頂置螺旋槳式混合器的大混合槽組成。將填料漿料裝入混合槽中，且在連續混合下將所要量之第一絮凝劑饋入漿料中。將漿料及凝聚劑混合足以使第一絮凝劑均一分布於整個系統中的時間量，典型地持續約 10 至 60 秒，視所用混合能量而定。接著在攪拌下以足以隨著混合時間增加（典型地為數秒至數分鐘，視所用混合能量而定）使填料絮凝物分解的混合速度添加所要量之第二絮凝劑。視情況添加作為第三組份之微粒以引起再絮凝且縮窄絮凝物粒度分布。當獲得填料絮凝物之適當粒度分布時，將混合速度降至絮凝物穩定之水準。接著將此批絮凝填料轉移至較大混合槽中，充分混合以保持該填料絮凝物均一懸浮於分散液中。將絮凝填料自此混合槽泵送至造紙配料中。

在連續程序中，將所要量之第一絮凝劑泵送至含有填料之管中且必要時用線上靜態混合器進行混合。在注射適量的第二絮凝劑之前，可包括足以使填料與凝聚劑充分混合的一段長度之管或混合容器。接著將第二絮凝劑泵送至含有填料之管中且必要時用線上靜態混合器進行混合。視情況添加作為第三組份之微粒以引起再絮凝且縮窄絮凝物粒度分布。接著需要高速混合以獲得填料絮凝物所要的粒

度分布。調整混合裝置之剪切速率或混合時間可控制絮凝物粒度分布。連續程序將適用於在固定體積裝置中使用可調剪切速率。一此類裝置描述於美國專利 4,799,964 中。此裝置為一種可調速離心泵，當在超過其切斷壓力之背壓下操作時，其充當無泵送能力之機械剪切裝置。其他適合之剪切裝置包括具有可調壓降之噴嘴、渦輪型乳化裝置或於固定體積容器中之可調速的高強度混合器。剪切後，將絮凝填料漿料直接饋入造紙配料中。

在上述分批程序與連續程序中，可使用過濾器或篩移除過大填料絮凝物。此舉消除了因紙張或紙板中包括大填料絮凝物而引起的潛在機器運作性及紙張品質問題。

在一具體實例中，填料絮凝物之中值粒度為至少  $10\ \mu\text{m}$ 。在一具體實例中，填料絮凝物之中值粒度介於  $10\ \mu\text{m}$  與  $100\ \mu\text{m}$  之間。在一具體實例中，填料絮凝物之中值粒度介於  $10\ \mu\text{m}$  與  $70\ \mu\text{m}$  之間。

藉由參考以下實施例可更好地理解前述內容，該實施例出於說明之目的而呈現且不欲限制本發明之範疇：

#### 實施例 1-7

供各實施例使用之填料為未分散或分散的偏三角面體 PCC（以 Albacar HO 購自 Specialty Minerals 公司，Bethlehem, PA USA）。當使用未分散 PCC 時，使用自來水將乾燥產品稀釋至 10% 含固量。當使用分散 PCC 時，其係以 40% 含固量漿料之形式獲得且使用自來水稀釋至 10% 含固量。在絮凝期間，使用 Lasentec, Redmond, WA 製造之

Lasentec<sup>®</sup> S400 FBRM (聚焦光束反射量測 (Focused Beam Reflectance Measurement)) 探針每隔三秒量測 PCC 之粒度分布。關於 FBRM 之操作理論的描述可見於美國專利 4,871,251 中。PCC 絮凝物之平均弦長 (MCL) 用作絮凝程度的總量度。將雷射探針插入含有 300 mL 10% PCC 漿料之 600 mL 燒杯中。在添加絮凝劑之前，使用 IKA RE16 攪拌馬達以 800 rpm 將溶液攪拌至少 30 秒。

歷經 30 秒至 60 秒，使用注射器緩慢添加第一絮凝劑。當使用第二絮凝劑時，在等待 10 秒供第一絮凝劑混合後，以類似方式將其添加至第一絮凝劑中。最後，當添加微粒時，在等待 10 秒供第二絮凝劑混合後，以類似方式將其添加至該絮凝劑中。在使用之前，將凝聚劑稀釋至以含固量計 0.3% 之濃度，將助凝劑稀釋至以含固量計 0.7% 之濃度，將澱粉稀釋至以含固量計 5% 之濃度，且將微粒稀釋至以含固量計 0.5% 之濃度。典型 MCL 時間解析度特徵展示於圖 1 中。

圖 1 之 MCL 時間解析度特徵由 Lasentec<sup>®</sup> S400 FBRM 記錄。在點 1 處，將第一絮凝劑引入漿料中且在 800 rpm 混合速度下 MCL 增加、接著快速減小，表明填料絮凝物在剪切下不穩定。在點 2 處，引入第二絮凝劑，且在 800 rpm 混合下 MCL 亦增加、接著略微減小。在點 3 處，引入微粒且 MCL 急劇增加、接著達到平穩狀態，表明填料絮凝物在 800 rpm 混合下穩定。一旦剪切提昇至 1500 rpm，MCL 便開始減小。

對於每一填料絮凝實驗，記錄添加絮凝劑後的最大 MCL 且將其列於表 II 中。最大 MCL 指示絮凝程度。接著以 1500 rpm 將漿料攪拌 8 分鐘以測試填料絮凝物在高剪切條件下的穩定性。分別記錄 4 分鐘時及 8 分鐘時的 MCL 值且將其列於表 III 及表 IV 中。

亦使用 Malvern Instruments 有限公司，Southborough, MA USA 之 Mastersizer Micro 進行雷射光散射來特性化填料絮凝物之粒度分布。使用多分散模型及 4PAD 呈現來進行分析。此呈現假定填料之折射率為 1.60 且作為連續相之水的折射率為 1.33。體積加權中值絮凝物尺寸  $D(V, 0.5)$ 、分布廣度及分布均一性指示分布品質。廣度及均一性定義為：

$$\text{廣度} = \frac{D(V, 0.9) - D(V, 0.1)}{D(V, 0.5)}$$

$$\text{均一性} = \frac{\sum V_i |D(V, 0.5) - D_i|}{D(V, 0.5) \sum V_i}$$

此處， $D(v, 0.1)$ 、 $D(v, 0.5)$ 及  $D(v, 0.9)$ 分別定義為以填料粒子之體積計等於或大於 10%、50%及 90%的直徑。 $V_i$ 及  $D_i$ 為尺寸群  $i$  中粒子之體積分數及直徑。較小廣度及均一性值指示較均一的粒度分布，一般咸信此在造紙中具有較佳效能。對於各實施例，填料絮凝物在 1500 rpm 剪切下於最大 MCL、4 分鐘及 8 分鐘時的此等特徵列於表 II、表 III 及表 IV 中。各實施例中所用之 PCC 類型、絮凝劑及絮凝劑劑量列於表 I 中。

### 實施例 8

此實驗展示使用連續程序使 PCC 漿料絮凝的可行性。使用離心泵以 7.6 L/min 將一批 18 公升的於自來水中之 10% 含固量未分散 PCC (以 Albacar HO 購自 Specialty Minerals 公司, Bethlehem, PA USA) 泵送至 5 加侖 (gallon) 桶中。使用螺桿泵在離心泵入口處將 1.0 磅/噸活性劑量之 0.3% 含固量凝聚劑 A 溶液饋入 PCC 漿料中。接著將 PCC 與 1.0 磅/噸活性劑量之 0.7% 含固量助凝劑 A 溶液一起饋入靜態混合器中。使用 Mastersizer Micro 量測填料絮凝物之粒度分布且於表 II 中報導。以與實施例 1-7 相同之方式在燒杯中以 1500 rpm 將 300 mL 所得漿料攪拌 8 分鐘。填料絮凝物在 4 分鐘時及 8 分鐘時的特徵分別列於表 III 及表 IV 中。

### 實施例 9

除了將助凝劑 A 饋入離心泵中及將凝聚劑 A 饋入靜態混合器中以外，填料漿料及實驗程序與實施例 8 相同。填料絮凝物之尺寸特徵列於表 II、表 III 及表 IV 中。

表 I. 實施例 1 至 9 之 PCC 類型、絮凝劑描述及絮凝劑劑量

| 實施例        | PCC 類型 | 聚合物 1                                                                                               |             | 聚合物 2 |             | 微粒 |             |
|------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------|-------------|----|-------------|
|            |        | 名稱                                                                                                  | 劑量<br>(磅/噸) | 名稱    | 劑量<br>(磅/噸) | 名稱 | 劑量<br>(磅/噸) |
| 1          | 未分散    | Stalok 400                                                                                          | 20          | 無     |             | 無  |             |
| 2          | 未分散    | 凝聚劑 A                                                                                               | 1           | 助凝劑 A | 1           | 無  |             |
| 3          | 未分散    | 助凝劑 A                                                                                               | 1           | 凝聚劑 A | 1           | 無  |             |
| 4          | 未分散    | 凝聚劑 B                                                                                               | 1           | 助凝劑 B | 3           | B  | 2           |
| 5          | 未分散    | 助凝劑 B                                                                                               | 3           | 凝聚劑 B | 1           | B  | 2           |
| 6          | 分散     | 凝聚劑 A                                                                                               | 1.5         | 助凝劑 A | 4           | 無  |             |
| 7          | 分散     | 助凝劑 A                                                                                               | 1           | 凝聚劑 A | 1.5         | 無  |             |
| 8          | 未分散    | 凝聚劑 A                                                                                               | 1           | 助凝劑 A | 1           | 無  |             |
| 9          | 未分散    | 助凝劑 A                                                                                               | 1           | 凝聚劑 A | 1           | 無  |             |
| Stalok 400 |        |                                                                                                     |             |       |             |    |             |
|            |        | 購自 Tate & Lyle, Decatur, IL USA 之陽離子性澱粉。                                                            |             |       |             |    |             |
|            |        | 凝聚劑 A                                                                                               |             |       |             |    |             |
|            |        | 購自 Nalco 公司, Naperville, IL USA 之陰離子性丙烯酸鈉-丙烯醯胺共聚物凝聚劑, 其 RSV 為約 32 dL/g 且電荷含量為 29 莫耳%。               |             |       |             |    |             |
|            |        | 凝聚劑 B                                                                                               |             |       |             |    |             |
|            |        | 購自 Nalco 公司, Naperville, IL USA 之陽離子性丙烯醯胺-甲基丙烯酸二甲胺基乙酯-氯甲烷四級鹽共聚物凝聚劑, 其 RSV 為約 25 dL/g 且電荷含量為 20 莫耳%。 |             |       |             |    |             |
|            |        | 助凝劑 A                                                                                               |             |       |             |    |             |
|            |        | 購自 Nalco 公司, Naperville, IL USA 之陽離子性聚(氯化二烯丙基二甲基銨)助凝劑, 其 RSV 為約 0.7 dL/g。                           |             |       |             |    |             |
|            |        | 助凝劑 B                                                                                               |             |       |             |    |             |
|            |        | 購自 Nalco 公司, Naperville, IL USA 之陰離子性丙烯酸鈉-丙烯醯胺共聚物, 其 RSV 為約 1.8 dL/g 且電荷含量為 6 莫耳%。                  |             |       |             |    |             |
|            |        | 微粒 B                                                                                                |             |       |             |    |             |
|            |        | 購自 Nalco 公司, Naperville, IL USA 之陰離子性膠態矽酸鹽微粒。                                                       |             |       |             |    |             |

表 II. 填料絮凝物在 1500 rpm 剪切下於最大 MCL 或 0 分鐘時的特徵

| 實施例 | MCL ( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0.1) ( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0.5) ( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0.9) ( $\mu\text{m}$ ) | 廣度   | 均一性  |
|-----|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------|------|
| 1   | 12.52                 | 10.42                       | 23.07                       | 46.48                       | 1.56 | 0.49 |
| 2   | 16.81                 | 13.48                       | 32.08                       | 98.92                       | 2.66 | 0.83 |
| 3   | 30.13                 | 53.94                       | 130.68                      | 228.93                      | 1.34 | 0.41 |
| 4   | 18.52                 | 19.46                       | 43.91                       | 90.86                       | 1.63 | 0.51 |
| 5   | 38.61                 | 67.2                        | 147.73                      | 240.04                      | 1.17 | 0.36 |
| 6   | 34.39                 | 53.21                       | 111.48                      | 209.04                      | 1.40 | 0.43 |
| 7   | 45.63                 | 34.17                       | 125.68                      | 240.63                      | 1.64 | 0.52 |
| 8   | NA                    | 24.4                        | 58.17                       | 125.47                      | 1.74 | 0.52 |
| 9   | NA                    | 29.62                       | 132.79                      | 234.62                      | 1.54 | 0.46 |

表 III. 填料絮凝物在 1500 rpm 剪切下於 4 分鐘後的特徵

| 實施例 | MCL ( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0.1) ( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0.5) ( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0.9) ( $\mu\text{m}$ ) | 廣度   | 均一性  |
|-----|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------|------|
| 1   | 7.46                  | 4.76                        | 9.51                        | 17.39                       | 1.33 | 0.41 |
| 2   | 13.21                 | 11.29                       | 27.26                       | 91.78                       | 2.95 | 0.92 |
| 3   | 16.13                 | 13.25                       | 42.73                       | 142.37                      | 3.02 | 0.92 |
| 4   | 13.86                 | 14.91                       | 28.46                       | 51.63                       | 1.29 | 0.4  |
| 5   | 17.66                 | 21.8                        | 58.08                       | 143.31                      | 2.09 | 0.65 |
| 6   | 14.77                 | 15.77                       | 35.62                       | 85.29                       | 1.95 | 0.6  |
| 7   | 21.26                 | 12.88                       | 45.00                       | 197.46                      | 4.10 | 1.24 |
| 8   | NA                    | 14.91                       | 35.88                       | 76.29                       | 1.71 | 0.53 |
| 9   | NA                    | 8.08                        | 48.64                       | 152.89                      | 2.98 | 0.93 |

表 IV. 填料絮凝物在 1500 rpm 剪切下於 8 分鐘後的特徵

| 實施例 | MCL ( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0.1) ( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0.5) ( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0.9) ( $\mu\text{m}$ ) | 廣度   | 均一性  |
|-----|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|------|------|
| 1   | 7.02                  | 4.01                        | 8.03                        | 15                          | 1.37 | 0.43 |
| 2   | 12.43                 | 8.57                        | 20.47                       | 48.67                       | 1.96 | 0.67 |
| 3   | 13.62                 | 9.46                        | 28.93                       | 110.3                       | 3.49 | 1.06 |
| 4   | 12.88                 | 12.48                       | 23.48                       | 42.36                       | 1.27 | 0.45 |
| 5   | 15.30                 | 15.64                       | 41.16                       | 106.73                      | 2.21 | 0.7  |
| 6   | 12.06                 | 10.47                       | 23.88                       | 52.81                       | 1.77 | 0.62 |
| 7   | 17.42                 | 9.2                         | 30.37                       | 176                         | 5.49 | 1.53 |
| 8   | NA                    | 12.67                       | 30.84                       | 65.95                       | 1.73 | 0.53 |
| 9   | NA                    | 6.66                        | 34.82                       | 116.3                       | 3.15 | 0.99 |

如表 II-IV 中所示，當僅使用陽離子性澱粉時，實施例 1 中所形成之填料絮凝物對剪切不穩定。另一方面，如實施例 2 至 9 中所顯示，由多種聚合物形成之填料絮凝物展現增強的剪切穩定性。實施例 2、4、6 及 8 展示根據本發明製備之填料絮凝物，且實施例 3、5、7 及 9 展示使用現有方法製備之填料絮凝物。相較於由現有方法形成之填料絮凝物，根據本發明製備之填料絮凝物在歷經剪切後一般具有較窄的粒度分布（如表 III 及表 IV 中之較小廣度及均一性值所展示）。

實施例 10

此實施例之目的在於評估不同尺寸之 PCC 絮凝物對手抄紙 (handsheet) 之物理性質的影響。使用實施例 2 中所述之程序獲得 PCC 樣品，不同之處在於 PCC 含固量為 2%。藉由以 1500 rpm 剪切持續不同時間來製備 4 個具有不同粒度之預絮凝填料絮凝物樣品 (10-A、10-B、10-C 及 10-D)。剪切時間及所得粒度特徵列於表 V 中。

自 80% 硬木乾式稀薄紙漿 (lap pulp) 及獲自 American Fiber Resources (AFR) LLC, Fairmont, WV 之 20% 回收纖維製備稠度為 2.5% 的厚紙料。在瓦利打漿機 (Valley Beater) (得自 Voith Sulzer, Appleton, WI) 中將硬木精製成游離度為 300 mL 加拿大標準游離度 (Canadian Standard Freeness) (TAPPI 測試法 T 227 om-94)。用自來水將厚紙料稀釋至 0.5% 稠度。

藉由在底部篩網由塑膠固體薄片覆蓋以阻止濾水的動態濾水罐中以 800 rpm 混合 650 mL 稠度為 0.5% 的配料來製備手抄紙。動態濾水罐及混合器均購自 Paper Chemistry Consulting Laboratory 公司, Carmel, NY。開始混合且 15 秒後添加 1 g PCC 樣品之一，接著在 30 秒時添加 6 磅/噸 (以產物計) GC7503 聚氯化鋁溶液 (購自 Gulbrandsen Technologies, Clinton, NJ, USA)，在 45 秒時添加 1 磅/噸 (以產物計) RSV 為約 32 dL/g 且電荷含量為 29 莫耳%的丙烯酸鈉-丙烯醯胺共聚物凝聚劑 (購自 Nalco 公司, Naperville, IL USA)，且在 60 秒時添加 3.5 磅/噸 (活性) 硼矽酸鹽微粒 (購自 Nalco 公司, Naperville, IL USA)。

在 75 秒時停止混合且將配料轉移至 Noble & Wood 手抄紙模具的定紙框盒中。藉由穿過 100 目成形絲網濾水而形成 8"x8"手抄紙。藉由將兩張吸水紙及一個金屬板置於濕手抄紙上且用 25 磅金屬滾筒滾壓 6 次而自紙張模具絲網中壓出手抄紙。移除成形絲網及一張吸水紙，且將手抄紙置於兩張新的吸水紙與壓製氈之間且使用滾壓機在 50 psig 下對其進行壓製。移除所有吸水紙，且使用設定於 220°F 下之旋轉鼓式乾燥器將手抄紙乾燥 60 秒（頂面面向乾燥器表面）。手抄紙之平均基本重量為 84 g/m<sup>2</sup>。手抄紙模具、滾壓機及旋轉鼓式乾燥器均購自 Adirondack Machine 公司，Queensbury, NY。對於各個所測試之 PCC 樣品，製備 5 張平行測定用手抄紙。

在 50%相對濕度及 23°C 之 TAPPI 標準條件下將成品手抄紙儲存隔夜。對於各紙張，使用 TAPPI 測試法 T 410 om-98 測定基本重量，使用 TAPPI 測試法 T 211 om-93 測定灰分含量，使用 ISO 測試法 2470:1999 測定亮度，且使用 ISO 測試法 2471:1998 測定不透明度。使用得自 Metso Automation, Helsinki, FI 之 Kajaani<sup>®</sup>構成分析儀 (Formation Analyzer) 測定紙張構成（基本重量均一性之量度）。此等量測之結果列於表 VI 中。使用 TAPPI 測試法 T 494 om-01 量測紙張之抗張強度，使用 TAPPI 測試法 T 569 pm-00 量測斯科特結合力 (Scott Bond)，且使用 TAPPI 測試法 T 541 om-89 量測 z 方向抗張強度 (ZDT)。此等結果列於表 VII 中。

表 V. 樣品 10-A 至 10-E 之填料絮凝物尺寸特徵。10-E 樣品為未經處理之 PCC 漿料。

| 實施例  | 剪切時間<br>(s) | MCL<br>( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0.1)<br>( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0.5)<br>( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0.9)<br>( $\mu\text{m}$ ) | 廣度  | 均一性  |
|------|-------------|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|------|
| 10-A | 210         | 70.4                     | 30.4                           | 83.6                           | 181.2                          | 1.8 | 0.55 |
| 10-B | 330         | 49.3                     | 29.2                           | 64.0                           | 129.1                          | 1.6 | 0.49 |
| 10-C | 450         | 39.4                     | 22.5                           | 45.1                           | 87.4                           | 1.4 | 0.44 |
| 10-D | 1500        | 29.8                     | 13.8                           | 25.8                           | 46.3                           | 1.3 | 0.39 |
| 10-E | NA          | 9.24                     | 0.64                           | 1.54                           | 3.28                           | 1.7 | 0.66 |

表 VI. 具有不同尺寸填料絮凝物之紙張的光學性質

| 得自以下實施例<br>編號之 PCC | 基本重量<br>( $\text{g/m}^2$ ) | 灰分含量<br>(%) | 60 $\text{g/m}^2$ 下之不透<br>明度 (% ISO) | 亮度<br>(% ISO) | 構成指數  |
|--------------------|----------------------------|-------------|--------------------------------------|---------------|-------|
| 10-A               | 84.3                       | 15.0        | 89.6                                 | 87.8          | 87.6  |
| 10-B               | 83.8                       | 13.3        | 89.1                                 | 87.8          | 93.3  |
| 10-C               | 84.6                       | 14.4        | 89.6                                 | 87.9          | 94.3  |
| 10-D               | 83.5                       | 13.9        | 89.8                                 | 87.8          | 102.6 |
| 10-E               | 83.0                       | 14.5        | 92.8                                 | 87.6          | 101.2 |

表 VII. 具有不同尺寸填料絮凝物之紙張的機械強度性質

| 得自以下實施<br>例編號之 PCC | 機械強度         |                  |                                       |                                          | 改良 (%) |            |          |     |
|--------------------|--------------|------------------|---------------------------------------|------------------------------------------|--------|------------|----------|-----|
|                    | ZDT<br>(kPa) | 斯科特結合<br>力 (psi) | 抗張指數<br>( $\text{N}\cdot\text{m/g}$ ) | TEA<br>( $\text{N}\cdot\text{cm/cm}^2$ ) | ZDT    | 斯科特<br>結合力 | 抗張<br>指數 | TEA |
| 10-A               | 733.2        | 226.3            | 82.9                                  | 2.6                                      | 14     | 26         | 3.8      | 44  |
| 10-B               | 709.7        | 254.8            | 81.7                                  | 2.2                                      | 10     | 52         | 2.3      | 20  |
| 10-C               | 675.9        | 217.2            | 83.0                                  | 2.5                                      | 4.8    | 29         | 3.9      | 36  |
| 10-D               | 681.4        | 219.6            | 85.5                                  | 2.3                                      | 5.7    | 31         | 7.0      | 30  |
| 10-E               | 644.9        | 179.0            | 79.9                                  | 1.8                                      | 0      | 0          | 0        | 0   |

如表 V 中所示，在 1500 rpm 剪切下填料絮凝物之尺寸隨著時間增加而減小，表明在高剪切下經由時間控制填料絮凝物尺寸的可行性。如表 VI 中所列出，自 4 種預絮凝填料（10-A 至 10-D）中之每一者及未經處理之填料製備的手抄紙具有大致相等之灰分含量及基本重量。增加絮凝物尺

寸不會損害亮度，但略微降低紙張之構成及不透明度。紙張之機械強度（如 z 方向抗張強度所量測）、斯科特結合力、抗張指數及抗張能量吸收（TEA）隨著填料絮凝物尺寸增加而顯著增加。此結果展示於表 VII 中。一般而言，中值 PCC 絮凝物尺寸較高會導致紙張強度增加。實際上，不透明度略有損失可藉由在恆定至改良之紙張強度下增加紙張之 PCC 含量來補償。

在至少一個具體實例中，一種使供造紙程序用之填料粒子預絮凝的方法包含：a) 提供填料粒子之水性漿料；b) 在高混合條件下將第一絮凝劑添加至分散液中；d) 在高混合條件下以足以在該第一絮凝劑存在下引發填料粒子絮凝的量添加第二絮凝劑；及 e) 視情況對絮凝分散液進行剪切以提供具有所要粒度之填料絮凝物的分散液。第一絮凝劑較佳為先前所述之陰離子性凝聚劑之一。第二絮凝劑較佳為先前所述之陽離子性凝聚劑之一。兩種凝聚劑可各具有高分子量及低電荷密度至中等電荷密度。

在不受理論或設計限制之情況下，咸信第一高分子量絮凝劑在吸收之前會形成均勻分布於整個漿料中之混合物。此均勻分布之混合物有助於陽離子性第二絮凝劑有效地使塊體聚集在一起以形成絮凝物粒子。如以下實施例所顯示，此具體實例新穎地使用兩種高分子量絮凝劑控制整個漿料中之粒度分布會產生出乎意料的絮凝物製備效率。參考實施例 11-16 可最佳地理解此具體實例。

#### 實施例 11-12

使用自來水將偏三角面體 PCC (以 Syncarb S NY 購自 Omya) 稀釋至 10% 含固量。在絮凝期間，使用 Lasentec® S400 FBRM 每隔 3 秒量測填料之粒度分布。將雷射探針插入含有 300 mL 10% PCC 漿料之 600 mL 燒杯中。在添加絮凝劑之前，使用 IKA RE16 攪拌馬達以 800 rpm 將溶液攪拌至少 30 秒。

歷經數分鐘，使用注射器緩慢添加稀溶液形式之第一絮凝劑。當使用第二絮凝劑時，在等待 10 秒供第一絮凝劑混合後，以類似方式將其添加至第一絮凝劑中。接著以 1500 rpm 將漿料攪拌 2-4 分鐘以測試填料絮凝物在高剪切條件下的穩定性。此等實施例中所用之 PCC 類型、絮凝劑及絮凝劑劑量列於表 VIII 中，且所得粒子特徵在表 IX 中給出。

#### 實施例 13-16

此實驗展示使用連續程序使 PCC 漿料絮凝的可行性。使用離心泵以 7.2 kg PCC/min 將一批 18 公升的於自來水中之 10% 含固量未分散 PCC (以 Albacar HO 購自 Specialty Minerals 公司, Bethlehem, PA USA) 泵送至 5 加侖桶中。使用螺桿泵在離心泵入口處將適當劑量之第一絮凝劑溶液饋入 PCC 漿料中。接著將 PCC 與適當劑量之第二絮凝劑一起饋入靜態混合器中。使用 Mastersizer Micro 量測填料絮凝物之粒度分布且於表 X 中報導。藉由使樣品循環通過離心泵對所得樣品進行進一步剪切，結果亦在表 X 中給出。

表 IX-X 中所示之結果突顯出雙凝聚劑處理之優勢。實施例 12、14-16 顯示改良之剪切穩定性，如尺寸小於 10 微

米之粒子的較低體積百分比所指示。此等樣品據發現優於實施例 11 及 13。

表 VIII. 實施例之碳酸鈣類型、絮凝劑描述及絮凝劑劑量

| 實施例   | 碳酸鈣類型   | 聚合物 1                                                                                             |             | 聚合物 2 |             | 微粒 |             |
|-------|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------|-------------|----|-------------|
|       |         | 名稱                                                                                                | 劑量<br>(磅/噸) | 名稱    | 劑量<br>(磅/噸) | 名稱 | 劑量<br>(磅/噸) |
| 11    | 未分散 PCC | 凝聚劑 A                                                                                             | 2           | 助凝劑 A | 1           | 無  |             |
| 12    | 未分散 PCC | 凝聚劑 A                                                                                             | 1.5         | 凝聚劑 B | 1.5         | 無  |             |
| 13    | 未分散 PCC | 凝聚劑 A                                                                                             | 1.5         | 助凝劑 A | 1.5         | 無  |             |
| 14    | 未分散 PCC | 凝聚劑 A                                                                                             | 1           | 凝聚劑 B | 1           | 無  |             |
| 15    | 未分散 PCC | 凝聚劑 A                                                                                             | 1           | 凝聚劑 C | 1           | A  | 1           |
| 16    | 未分散 PCC | 凝聚劑 A                                                                                             | 1           | 凝聚劑 B | 1           | A  | 1           |
|       |         |                                                                                                   |             |       |             |    |             |
| 凝聚劑 A |         | 購自 Nalco 公司, Naperville, IL USA 之陰離子性丙烯酸鈉-丙烯醯胺共聚物凝聚劑, 其 RSV 為約 32 dL/g 且電荷含量為 29 莫耳%。             |             |       |             |    |             |
| 凝聚劑 B |         | 購自 Nalco 公司, Naperville, IL USA 之陽離子性丙烯醯胺-丙烯酸二甲胺基乙酯-氯甲烷四級鹽共聚物凝聚劑, 其 RSV 為約 25 dL/g 且電荷含量為 10 莫耳%。 |             |       |             |    |             |
| 凝聚劑 C |         | 購自 Nalco 公司, Naperville, IL USA 之陽離子性丙烯醯胺-丙烯酸二甲胺基乙酯-氯甲烷四級鹽共聚物凝聚劑, 其 RSV 為約 25 dL/g 且電荷含量為 20 莫耳%。 |             |       |             |    |             |
| 助凝劑 A |         | 購自 Nalco 公司, Naperville, IL USA 之陽離子性聚(氯化二烯丙基二甲基銨)助凝劑, 其 RSV 為約 0.7 dL/g。                         |             |       |             |    |             |
| 微粒 A  |         | 購自 Nalco 公司, Naperville, IL USA 之陰離子性膠態矽酸鹽微粒。                                                     |             |       |             |    |             |

表 IX. 在實施例 11-12 中以 800 rpm 剪切且隨後以 1500 rpm 剪切後所製備之絮凝碳酸鈣樣品的特徵

| 實施例 | 以 1500 rpm 剪切之時間 (min) | D(v, 0.1)<br>( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0.5)<br>( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0.9)<br>( $\mu\text{m}$ ) | Vol % < 10<br>( $\mu\text{m}$ ) | 廣度  |
|-----|------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|-----|
| 11  | 0                      | 28.6                           | 70.9                           | 149.4                          | 0.9                             | 1.7 |
| 12  | 0                      | 55.4                           | 109.1                          | 201.9                          | 0.2                             | 1.3 |
|     |                        |                                |                                |                                |                                 |     |
| 11  | 2                      | 14.4                           | 37.7                           | 87.5                           | 3.8                             | 1.9 |
| 12  | 2                      | 20.3                           | 45.3                           | 94.1                           | 1.3                             | 1.6 |
|     |                        |                                |                                |                                |                                 |     |
| 11  | 4                      | 11.4                           | 28.6                           | 70.0                           | 6.7                             | 2.0 |
| 12  | 4                      | 14.9                           | 33.8                           | 73.4                           | 2.9                             | 1.7 |

表 X. 實施例 13-16 中絮凝碳酸鈣樣品的特徵

| 實施例 | 通過泵之循環次數 | D(v, 0.1)<br>( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0.5)<br>( $\mu\text{m}$ ) | D(v, 0.9)<br>( $\mu\text{m}$ ) | Vol % < 10<br>( $\mu\text{m}$ ) | 廣度   |
|-----|----------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|------|
| 13  | 0        | 18.6                           | 36.8                           | 68.6                           | 1.47                            | 1.36 |
| 14  | 0        | 57.3                           | 115.0                          | 211.5                          | 0.18                            | 1.34 |
| 15  | 0        | 49.1                           | 99.6                           | 192.0                          | 0.62                            | 1.43 |
| 16  | 0        | 36.8                           | 76.2                           | 148.6                          | 0.77                            | 1.47 |
|     |          |                                |                                |                                |                                 |      |
| 13  | 3        | 10.9                           | 21.5                           | 39.6                           | 6.94                            | 1.34 |
| 14  | 3        | 23.7                           | 45.1                           | 81.1                           | 1.22                            | 1.27 |
| 15  | 3        | 17.3                           | 34.5                           | 63.7                           | 2.04                            | 1.35 |
| 16  | 3        | 16.0                           | 35.2                           | 69.0                           | 2.83                            | 1.51 |
|     |          |                                |                                |                                |                                 |      |
| 13  | 6        | 9.0                            | 18.0                           | 33.3                           | 12.44                           | 1.35 |
| 14  | 6        | 16.7                           | 32.2                           | 58.3                           | 1.76                            | 1.29 |
| 15  | 6        | 12.2                           | 26.0                           | 51.1                           | 5.26                            | 1.50 |
| 16  | 6        | 13.7                           | 30.1                           | 59.0                           | 4.14                            | 1.51 |
|     |          |                                |                                |                                |                                 |      |
| 13  | 9        | 8.0                            | 16.2                           | 30.0                           | 17.28                           | 1.36 |
| 14  | 9        | 14.0                           | 27.3                           | 49.9                           | 2.89                            | 1.31 |
| 15  | 9        | 10.2                           | 21.7                           | 42.3                           | 8.87                            | 1.48 |
| 16  | 9        | 11.7                           | 26.2                           | 52.1                           | 6.27                            | 1.54 |

至少一個具體實例為一種使已使用高電荷、低分子量、陰離子性分散劑進行分散之填料預絮凝的方法。該方法由以下步驟組成：a) 提供以陰離子形式分散之填料粒子的水性漿料；b) 將低分子量助凝劑添加至分散液中以完全或部分中和系統中之電荷；c) 在高混合條件下將第一絮凝劑添加至分散液中；d) 在高混合條件下將第二絮凝劑（可為助凝劑或凝聚劑）添加至分散液中；及 e) 視情況對絮凝分散液進行剪切以提供具有所要粒度之填料絮凝物的分散液。

如先前所述，低分子量之電荷中和組份較佳為助凝劑。如先前所述，第一絮凝劑較佳為陰離子性或陽離子性

凝聚劑。第二絮凝劑較佳為帶有第一絮凝劑相反之電荷的助凝劑或凝聚劑。此可參考以下實施例 17-20 來最佳地理解。

#### 實施例 17-20

該實施例中所用之分散研磨碳酸鈣(GCC)為 Hydrocarb HO G-ME 或得自 Omya 之 Omyafil 90。使用自來水將以 65% 含固量漿料形式獲得之分散 GCC 稀釋至 10% 含固量。如實施例 1-7 中所述，在絮凝期間，使用 Lasentec® S400 FBRM (聚焦光束反射量測) 探針每隔三秒量測填料之粒度分布。將雷射探針插入含有 300 mL 10% PCC 漿料之 600 mL 燒杯中。在添加絮凝劑之前，使用 IKA RE16 攪拌馬達以 800 rpm 將溶液攪拌至少 30 秒。

歷經約數分鐘，緩慢添加中和聚合物。接著歷經數分鐘，使用注射器緩慢添加第一絮凝劑。當使用第二絮凝劑時，在等待 10 秒供第一絮凝劑混合後，以類似方式將其添加至第一絮凝劑中。接著以 1500 rpm 將漿料攪拌 2-4 分鐘以測試填料絮凝物在高剪切條件下的穩定性。

表 XI. 實施例 17-20 之研磨碳酸鈣來源、絮凝劑描述及絮凝劑劑量

| 實施例   | 分散研磨碳酸鈣來源         | 聚合物 A                                                                                              |          | 聚合物 1 |          | 聚合物 2 |          |
|-------|-------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|-------|----------|-------|----------|
|       |                   | 名稱                                                                                                 | 劑量 (磅/噸) | 名稱    | 劑量 (磅/噸) | 名稱    | 劑量 (磅/噸) |
| 17    | Hydrocarb HO G-ME | 無                                                                                                  |          | 助凝劑 A | 4        | 凝聚劑 A | 1.5      |
| 18    | Hydrocarb HO G-ME | 助凝劑 A                                                                                              | 4        | 凝聚劑 A | 1.5      | 助凝劑 A | 1        |
| 19    | Hydrocarb HO G-ME | 無                                                                                                  |          | 助凝劑 B | 2        | 凝聚劑 B | 1.4      |
| 20    | Omyafil 90        | 助凝劑 A                                                                                              | 1.5      | 凝聚劑 A | 1        | 助凝劑 A | 0.5      |
| 凝聚劑 A |                   | 購自 Nalco 公司, Naperville, IL USA 之陰離子性丙烯酸鈉-丙烯醯胺共聚物凝聚劑, 其 RSV 為約 32 dL/g 且電荷含量為 29 莫耳%。              |          |       |          |       |          |
| 凝聚劑 B |                   | 購自 Nalco 公司, Naperville, IL USA 之陽離子性丙烯酸-丙烯醯胺-二甲胺基乙酯-氯甲烷四級鹽共聚物凝聚劑, 其 RSV 為約 25 dL/g 且電荷含量為 10 莫耳%。 |          |       |          |       |          |
| 助凝劑 A |                   | 購自 Nalco 公司, Naperville, IL USA 之陽離子性聚(氯化二烯丙基二甲基銨)助凝劑, 其 RSV 為約 0.7 dL/g。                          |          |       |          |       |          |
| 助凝劑 B |                   | 購自 Nalco 公司, Naperville, IL USA 的與氯交聯之陽離子性表氯醇-二甲胺共聚物, 其 RSV 為約 0.3 dL/g。                           |          |       |          |       |          |

表 XII. 在實施例 17-20 中以 800 rpm 剪切且隨後以 1500 rpm 剪切後所製備之絮凝研磨碳酸鈣樣品的特徵

| 實施例 | 以 1500 rpm 剪切之時間 | D(v, 0.1) | D(v, 0.5) | D(v, 0.9) | Vol % < 10 $\mu$ m | 廣度         |
|-----|------------------|-----------|-----------|-----------|--------------------|------------|
| 17  | 0                | 12.2      | 35.1      | 113.2     | 5.2                | 2.9        |
| 18  | 0                | 59.9      | 139.5     | 235.9     | 0.0                | 1.3        |
| 19  | 0                | 24.9      | 101.8     | 211.9     | 2.1                | 1.8        |
| 20  | 0                | 27.4      | 77.4      | 171.3     | 0.3                | 1.9        |
| 17  | 2 分鐘             | 8.4       | 21.5      | 62.6      | 14.0               | 2.5        |
| 18  | 2 分鐘             | 34.7      | 74.2      | 148.7     | 0.6                | 1.5        |
| 19  | 2 分鐘             | 7.5       | 36.1      | 130.6     | 13.9               | 3.4        |
| 20  | 2 分鐘             | 18.4      | 45.3      | 101.9     | 1.4                | 1.8        |
| 18  | 4 分鐘             | 27.6      | 57.6      | 46.8      | 0.7                | 0.3 (此處有誤) |
| 20  | 4 分鐘             | 14.6      | 35.9      | 84.2      | 3.2                | 1.9        |
| 18  | 8 分鐘             | 22.6      | 46.9      | 91.7      | 0.7                | 1.5        |

如表 XI 中所示，實施例 18 及 20 展示本發明所揭示內容，亦即開始用電荷中和聚合物處理，隨後用兩種絮凝聚合物處理。實施例 17 及 19 呈現使用助凝劑，隨後使用凝聚劑。如表 XII 中所示，實施例 18 及 20 中之預絮凝 GCC 顯示改良之剪切穩定性，如在相同剪切量下較大的中值粒度  $D(v, 0.5)$  所指示。實施例 18 及 20 亦具有改良之粒度分布，如廣度較小及小於 10 微米之體積百分比比較低所指示。

### 實施例 21

此等實施例之目的在於評估預絮凝研磨碳酸鈣對紙張之物理性質的影響。為此目的使用實施例 20 之預絮凝樣品，且與未經處理之 Omyafil 90 進行比較。

自 75% 硬木乾式稀薄紙漿及 25% 軟木乾式稀薄紙漿製備稠度為 2.3% 的厚紙料。在瓦利打漿機（得自 Voith Sulzer, Appleton, WI）中將兩種木材精製成游離度為 400 mL 加拿大標準游離度（TAPPI 測試法 T 227 om-94）。用自來水將厚紙料稀釋至 0.5% 稠度。

藉由在底部篩網由塑膠固體薄片覆蓋以阻止濾水的動態濾水罐中以 800 rpm 混合 650 mL 稠度為 0.5% 的配料來製備手抄紙。動態濾水罐及混合器均購自 Paper Chemistry Consulting Laboratory 公司，Carmel, NY。開始混合且添加 GCC 樣品，接著在 15 秒時添加 11 磅/噸陽離子性澱粉及 3 磅/噸 Nalco 7542 上漿劑，且最後添加 0.6 磅/噸（以產物計）RSV 為約 32 dL/g 且電荷含量為 29 莫耳%的丙烯酸鈉-丙烯鹽胺共聚物凝聚劑（購自 Nalco 公司，Naperville, IL）。

在 45 秒時停止混合且將配料轉移至 Noble & Wood 手抄紙模具的定紙框盒中。藉由穿過 100 目成形絲網濾水而形成 8"x8"手抄紙。藉由將兩張吸水紙及一個金屬板置於濕手抄紙上且用 25 磅金屬滾筒滾壓 6 次而自紙張模具絲網中壓出手抄紙。移除成形絲網及一張吸水紙，且將手抄紙置於兩張新的吸水紙與壓製氈之間且使用平壓機在 50 psig 下對其進行壓製。移除所有吸水紙，且使用設定於 220°F 下之旋轉鼓式乾燥器將手抄紙乾燥 60 秒（頂面面向乾燥器表面）。手抄紙模具、滾壓機及旋轉鼓式乾燥器均購自 Adirondack Machine 公司，Glens Falls, NY。對於各個所測試之 PCC 樣品，製備 5 張平行測定用手抄紙。

在 50%相對濕度及 23°C 之 TAPPI 標準條件下將成品手抄紙儲存隔夜。測試手抄紙的基本重量（TAPPI 測試法 T 410 om-98）、PCC 含量測定用之灰分含量（TAPPI 測試法 T 211 om-93）、亮度（ISO 測試法 2470:1999）、不透明度（ISO 測試法 2471:1998）、構成、抗張強度（TAPPI 測試法 T 494 om-01）、斯科特結合力（TAPPI 測試法 T 569 pm-00）及 z 方向抗張強度（ZDT，TAPPI 測試法 T 541 om-89）。使用得自 Metso Automation, Helsinki, FI 之 Kajaani<sup>®</sup>構成分析儀測定構成（基本重量均一性之量度）。

表 XII. 含有未經處理之研磨碳酸鈣或如實施例 20 所述之預絮凝樣品之紙張的性質

| GCC 來源     | 基本重量<br>(g/m <sup>2</sup> ) | 灰分含量<br>% | ZDT<br>(kPa) | 抗張指數<br>(Nm/g) | TEA<br>(J/m <sup>2</sup> ) |
|------------|-----------------------------|-----------|--------------|----------------|----------------------------|
| Omyafil 90 | 86.0                        | 12.6      | 562          | 49.3           | 135                        |
| Omyafil 90 | 81.4                        | 18.4      | 553          | 44.0           | 102                        |
| 實施例 20     | 91.4                        | 17.8      | 608          | 53.7           | 163                        |
| 實施例 20     | 91.4                        | 27.7      | 598          | 45.4           | 129                        |

表 XII 中之機械強度數據指示相較於含有未經處理 GCC 之紙張，含有實施例 20 中所製備之預絮凝填料之紙張在 18% 之灰分含量下抗張指數增加 20% 且內部結合強度增加 10%。

儘管本發明可以許多不同形式體現，但圖中所示及本文中所詳述者為本發明之特定較佳具體實例。本發明之揭示內容為本發明原理之例證且不欲將本發明限於所說明之特定具體實例。此外，本發明涵蓋本文所述之各種具體實例中之一些或全部具體實例的任何及所有可能組合。本申請案中所引用之任何及所有專利、專利申請案、科學論文及其他參考文獻皆以全文引用的方式併入本文中。

上述揭示內容意欲為說明性的且並非詳盡的。此描述將使許多變化及替代物為一般技術者所想到。所有此等替代物及變化欲包括在申請專利範圍之範疇內，其中術語「包含 (comprising)」意謂「包括 (但不限於) (including, but not limited to)」。熟習此項技術者可認識到本文所述之特定具體實例的其他等效物，該等效物亦欲為申請專利範圍所涵蓋。

**【圖式簡單說明】**

圖 1 為絮凝反應之 MCL 時間解析度的說明。

**【主要元件符號說明】**

無

## 七、申請專利範圍：

1.一種製備供造紙程序用的具有特定粒度分布之絮凝填料粒子之穩定分散液的方法，其包含：

a) 提供填料粒子之水性分散液；

b) 以足以在該分散液中均一混合而不會引起該填料粒子顯著凝絮的量將第一絮凝劑(flocculating agent)添加至該分散液中，該第一絮凝劑為具有高分子量的陰離子性凝聚劑(flocculant)，其中該分散液中不存在紙纖維；

c) 在添加該第一絮凝劑後，以足以在該第一絮凝劑存在下引發該填料粒子凝絮的量將第二絮凝劑添加至該分散液中，該第二絮凝劑為具有高分子量的陽離子性凝聚劑；

d) 對該絮凝分散液進行剪切以提供具有所要粒度之填料絮凝物的分散液；及

e) 將該填料絮凝物的分散液添加至造紙配料中。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該填料絮凝物具有 10-100  $\mu\text{m}$  之中值粒度。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該填料係選自由碳酸鈣、高嶺黏土、滑石、二氧化鈦、三水合氧化鋁、硫酸鋇及氫氧化鎂組成之群。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一絮凝劑與該第二絮凝劑均為具有 RSV 至少 2 dL/g 之凝聚劑。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該填料為研磨碳酸鈣(GCC)。

6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第一絮凝劑為

丙烯醯胺與丙烯酸鈉之共聚物。

7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該第二絮凝劑係選自由丙烯醯胺與甲基丙烯酸二甲胺基乙酯（DMAEM）、丙烯酸二甲胺基乙酯（DMAEA）、丙烯酸二乙胺基乙酯（DEAEA）、甲基丙烯酸二乙胺基乙酯（DEAEM）之共聚物組成之清單。

8.如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該第二絮凝劑係呈使用選自由硫酸二甲酯、氯甲烷、氯甲苯及其任何組合組成之清單的鹽製得之四級銨鹽形式。

9.一種製備供造紙程序用的已使用高電荷進行分散之絮凝填料粒子之穩定分散液的方法，其包含：

- a) 提供以陰離子形式分散之填料粒子的水性漿料；
- b) 將低分子量組成物添加至該分散液中，該所添加之低分子量組成物至少部分中和該分散液中之電荷，其中該分散液中不存在紙纖維；
- c) 在高混合條件下將具有高分子量的第一陰離子性絮凝劑添加至該分散液中；
- d) 在高混合條件下將具有高分子量的第二陽離子性絮凝劑添加至該分散液中，該第二絮凝劑包含選自由凝聚劑、助凝劑、微粒及其任何組合組成之清單的項目；
- e) 對該絮凝分散液進行剪切以提供具有所要粒度之填料絮凝物的分散液；及
- f) 將該填料絮凝物的分散液添加至造紙配料。

10.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該低分子量組

成物為助凝劑。

11.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該填料絮凝物具有 10-100  $\mu\text{m}$  之中值粒度。

12.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該填料係選自由碳酸鈣、高嶺黏土、滑石、二氧化鈦、三水合氧化鋁、硫酸鋇及氫氧化鎂組成之群。

13.如申請專利範圍第 9 項之方法，其中該低分子量組成物為陽離子性助凝劑，該第一陰離子性絮凝劑為陰離子性凝聚劑，該第二陽離子性絮凝劑為陽離子性凝聚劑，且兩種凝聚劑均具有至少 1,000,000 之分子量。

## 八、圖式：

(如次頁)

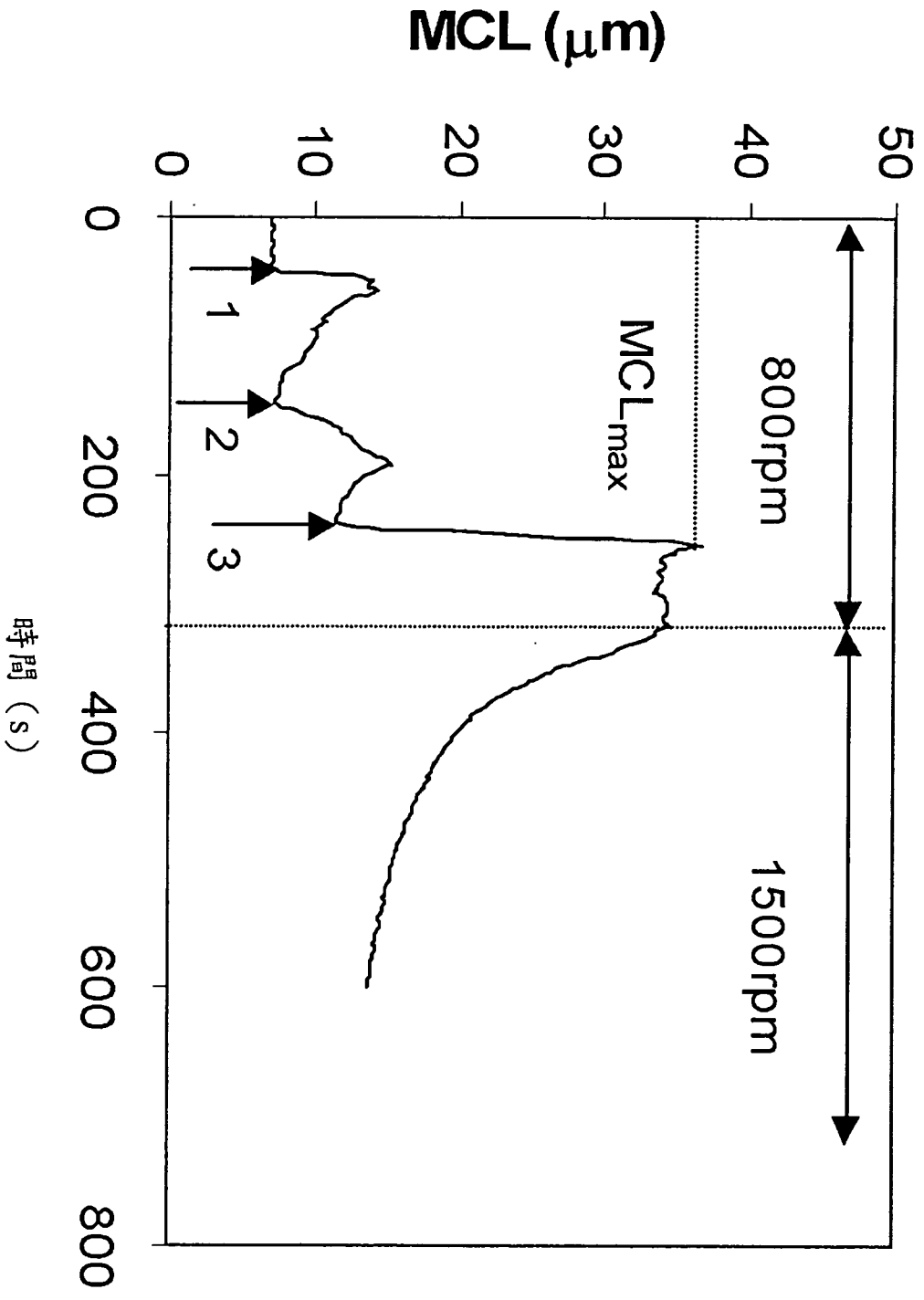


圖 1