



(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 I493087 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 07 月 21 日

(21)申請案號：099144884

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 12 月 20 日

(51)Int. Cl. : D21H17/17 (2006.01)

D21H17/55 (2006.01)

(30)優先權：2009/12/18 美國

61/287,822

(71)申請人：赫克力士股份有限公司 (美國) HERCULES INCORPORATED (US)  
美國

(72)發明人：伊哈德 S M EHRHARDT, S. M. (US)；波托夫 K J BOTTORFF, K. J. (US)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 6315824B1

審查人員：陳建安

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：0 共 22 頁

(54)名稱

紙上漿組合物

PAPER SIZING COMPOSITION

(57)摘要

本發明揭示一種安定的紙上漿組合物，其包括烯酮二聚物之分散液及 pH 經調節之含乙烯基胺之聚合物。亦揭示製備該安定上漿組合物之方法，及使用該安定上漿組合物之方法。

A stable paper sizing composition comprising a dispersion of ketene dimer and a pH adjusted vinylamine containing polymer is disclosed. The method of preparing the stable sizing composition and the method of using the stable sizing composition is also disclosed.

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 99144884

※ 申請日： 99.12.20

※IPC 分類：D21H

1/17

2006.01)

1/15

2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

紙上漿組合物

PAPER SIZING COMPOSITION

## 二、中文發明摘要：

本發明揭示一種安定的紙上漿組合物，其包括烯酮二聚物之分散液及pH經調節之含乙烯基胺之聚合物。亦揭示製備該安定上漿組合物之方法，及使用該安定上漿組合物之方法。

## 三、英文發明摘要：

A stable paper sizing composition comprising a dispersion of ketene dimer and a pH adjusted vinylamine containing polymer is disclosed. The method of preparing the stable sizing composition and the method of using the stable sizing composition is also disclosed.

**四、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

**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：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種藉由水性烯酮二聚物分散液上漿紙及對含有含乙烯基胺之聚合物之該烯酮二聚物分散液安定性之改良。

### 【先前技術】

Weisgerber(美國專利第2,961,366號)教示，使用聚乙烯胺，以提高紙纖維對烯酮二聚物之留滯性，所增加之留滯性造成更大程度之上漿。在其教示內容中，Weisgerber表示，該聚乙烯胺可與該上漿劑分別添加至該紙漿漿液中，但較佳添加方式係，在將該烯酮二聚物添加至該造紙系統之前，將聚乙烯胺添加至烯酮二聚物之含水乳液中。

由於Weisgerber教示在將該乳液添加至該造紙系統之前，將聚乙烯胺添加至烯酮二聚物之含水乳液，故其並未考慮到該混合物之長期安定性。然而，對於欲商業上可行之烷基烯酮二聚物之含水乳液而言，其等必須在長時間內安定。烯酮二聚物之含水乳液必須同時為物理及化學性安定。物理性安定性係指足夠安定之黏度，使得該等乳液在添加至該造紙系統之前得以保持可抽送及可稀釋。化學安定性係指在添加至該造紙系統之前該乳液中之烯酮二聚物之分析量保持在高程度。

烯酮二聚物之物理安定化已成為多個專利之議題。例如，Edwards等(美國專利第4,861,376號)教示，組合少量低分子量之羧酸與陽離子澱粉、木質磺酸鈉及硫酸鋁，可

增加烯酮二聚物分散液在32°C之膠態安定性至四週以上。Schmid等(美國專利第2008/0041546 A1號)亦揭示反應性上漿劑之安定上漿組合物。該發明之乳液係經 $DS \geq 0.05$ 之陽離子澱粉、陰離子分散劑及直鏈含氮聚合物而安定化。雖已證實物理安定化，但化學安定性未經討論。

經澱粉安定化之烯酮二聚物之安定分散液為工業上所熟知，參見，例如，Edwards等之美國專利第4,861,376號，或Blixt等之美國專利第4,964,915號。該等經澱粉安定化之烯酮二聚物之分散液與市售聚乙酰胺之簡單混合物，產生在數分鐘內膠化之物理上不安定之產物。如美國專利第2008/0041546 A1號所揭示，經pH調節之經澱粉安定化之烯酮二聚物之分散液與聚乙酰胺之混合物，亦為物理上不安定，其在存儲中固化(參見美國專利第2008/0041546 A1號之實例5)。

### 【發明內容】

已發現，可製造物理上及化學上均安定之含有含乙酰胺之聚合物(例如聚乙酰胺)的烯酮二聚物之分散液，其藉由將含乙酰胺之聚合物進行適當pH調節後，將該含乙酰胺之聚合物後添加至烯酮二聚物之分散液中。藉由調節pH至低於約3.3之含乙酰胺之聚合物(例如聚乙酰胺)可達到安定混合物。亦已發現，在添加至造紙系統之前，老化該等上漿組合物達一段時間，可提高上漿效率。

本發明揭示一種紙上漿組合物。該組合物包括烯酮二聚物之分散液及pH經調節之含乙酰胺之聚合物，其等係安定

並提供增強之上漿效率，其中pH經調節之含乙烯胺之聚合物的pH係低於3.3。

本發明亦揭示一種製備該安定上漿組合物之方法。該方法包括：1)將含乙烯胺之聚合物之pH調節至低於約3.3；及2)使該pH經調節之含乙烯胺之聚合物與烯酮二聚物之分散液混合。

本發明又揭示一種上漿紙之方法。該方法包括：1)將含乙烯胺之聚合物之pH調節至低於約3.3；2)使該pH經調節之含乙烯胺之聚合物與烯酮二聚物之分散液混合；3)將該含乙烯胺之聚合物與烯酮二聚物之該分散液之混合物，靜置至少1小時，及4)將該含乙烯胺之聚合物與烯酮二聚物之分散液之混合物，施用於造紙方法之紙漿漿液中或在該上漿壓榨機中施用。

在本發明之較佳實施例中，該烯酮二聚物分散液係經澱粉安定化之烯酮二聚物分散液。

### 【實施方式】

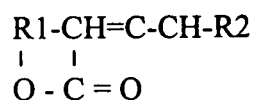
本發明提供包括烯酮二聚物之分散液及含乙烯胺之聚合物(如聚乙烯胺)之紙上漿組合物，其係安定且提供提高之上漿效率。該安定紙上漿組合物含有含乙烯胺之聚合物、分散液系統及烷基烯酮二聚物。藉由以下製備該等上漿組合物：1)，在與烯酮二聚物之分散液混合以前，將該聚合物之pH調節至低於約3.3；及隨後2)使該聚合物與烯酮二聚物之分散液混合；及3)在引入該造紙系統之前，視需要老化該混合物，供最優化上漿性能。較好該烯酮二聚物之

分散液係經澱粉安定化。

本發明之上漿組合物於物理上及化學上均安定。就本發明之目的而言，若在32℃下，於4週後，黏度不超過約400 cps，則認為分散液物理上安定。若在32℃下，於同樣4週後，分析量之損失不超過約10%，則認為該分散液化學上安定。分析量係指存在於該最初乳液調配物中之烯酮二聚物之含量。該烯酮二聚物可能隨時間與水反應，以形成一般被稱為二酮者，其導致分析之損失。該二酮並非有效上漿劑，因此希望將該損失保持在最小值。

二酮之實例包括16-三十一烷酮、雙十五烷基酮、棕櫚酮、十五烷基酮、18-三十五烷酮、雙-正十七烷基酮、雙十七烷基酮、十七烷基酮、硬脂酮、及其混合。

任何此項技術已知之烯酮二聚物均可用於本發明方法中。用作上漿劑之烯酮二聚物係具有下式之二聚物：



其中R1與R2係飽和或不飽和烷基，其具有6至24個碳原子，較佳大於10個碳原子且最佳14至16個碳原子。R1與R2可相同或不同。該等烯酮二聚物為所熟知例如見於美國專利第2,785,067號，該案之揭示內容以引用的方式併入本文中。

合適之烯酮二聚物包括癸基、十二烷基、十四烷基、十六烷基、十八烷基、二十烷基、二十二烷基、二十四烷基烯酮二聚物，及由棕櫚油酸、十八烯酸、蓖麻酸、亞油

酸、肉豆蔻油酸、異硬脂酸及桐酸製備之烯酮二聚物。該烯酮二聚物可為單一物種或可含物種之混合物。最佳之烯酮二聚物係由C12至C22直鏈飽和天然脂肪酸、油酸、異硬脂酸、或其混合製備之烯酮二聚物。

用作上漿劑之合適之烯酮二聚物亦已知為：4-十七烷亞基-3-十六烷基-2-氧雜環丁酮；2-十六烷基-3-羥基-3-二十碳烯酸， $\beta$ -內酯(6CI)；鯨蠟基烯酮二聚物；十六烷基烯酮二聚物；棕櫚基烯酮二聚物；4-十七烷亞基-3-十四烷基-2-氧雜環丁酮；3-十六烷基-4-十五烷亞基-2-氧雜環丁酮；4-十五烷亞基-3-十四烷基-2-氧雜環丁酮；肉豆蔻基烯酮二聚物；十四烷基烯酮二聚物；4-(15-甲基十六烷亞基)-3-(14-甲基十五烷基)-2-氧雜環丁酮；異硬脂基烯酮二聚物；4-(8Z)-8-十七烷-1-亞基-3-(7Z)-7-十六碳烯-1-基-2-氧雜環丁酮；4-(8-十七碳烯亞基)-3-(7-十六碳烯基)-2-氧雜環丁酮；4-(8Z)-8-十七碳烯亞基-3-(7Z)-7-十六碳烯基-2-氧雜環丁酮(9CI)；油基烯酮二聚物；及其混合物。

澱粉安定化之烯酮二聚物之分散液為此項技術所熟知。該等分散液包括陽離子澱粉、陰離子分散劑且可含有若干含量之硫酸鋁或聚鋁鹽。該陽離子澱粉為任何水溶性澱粉，其帶有足量之陽離子胺基，以使該澱粉在溶液中帶正電。取代度較佳係少於0.05，且更佳係小於0.048且大於0.042。較佳之澱粉係帶有四級胺基作為電荷來源之陽離子蠟狀玉米澱粉，例如StaLok 169(由Tate & Lyle銷售)。合適的陰離子分散劑包括含木質磺酸鹽、聚羧磺酸鹽及苯



乙烯磺酸鹽之聚合物。以木質磺酸鈉較佳。該等分散液之實例可見於Blixt等人之美國專利第4,964,915號、Edwards等人之美國專利第4,861,376號、及Savina之美國專利第3,223,544號，該等文件之揭示內容及其所含之參考文獻，係以引用之方式併入本文中。

用於本發明之澱粉安定化烯酮二聚物乳液之pH較佳係低於5.0，更佳低於4.5且最佳為4.3或更低。

技術上，術語乳液係指在連續液體介質中具有液體小滴之兩相系統，且術語分散液係指在連續液體介質中具有固體顆粒之兩相系統。該烷基烯酮二聚物之物理狀態係視該系統之溫度及用於製備該烯酮二聚物之脂肪酸而定；市售上漿劑中之烷基烯酮二聚物可為液體或固體。因此，當提及工業及本專利中之市售上漿劑時，該兩個術語可交替地使用。

該等乳液可包括一般用於上漿乳液之其他添加劑，例如生物殺滅劑、消泡劑等。

術語「含乙烯基胺之聚合物」應理解為意指乙烯基胺之均聚物(例如，聚乙烯胺或完全水解之聚乙烯基甲醯胺)、乙烯基胺與其他共聚單體之共聚物、部份水解之聚乙烯基甲醯胺、部份水解之乙烯基甲醯胺共聚物、乙烯基胺三元共聚物、藉由Hofmann修飾丙烯醯胺聚合物而製造之乙烯基胺均聚物及共聚物。該等聚合物之實例可見於Niessner等人之美國專利第6,159,340號。

用於本發明方法之含乙烯基胺之聚合物較佳係選自由乙

烯基胺均聚物(即，聚乙烯胺)、乙烯基胺共聚物、乙烯基胺三元共聚物、藉由Hofmann修飾丙烯醯胺聚合物而製備之乙烯基胺均聚物及共聚物或在聚合後經化學修飾之含乙烯基胺之聚合物所組之群。用於本發明方法之含乙烯基胺之聚合物最佳係聚乙烯胺。

本發明聚合物之分子量對於其作為造紙添加劑之用途十分重要。若分子量過小，則該聚合物可能在漿纖維上具有不良留滯性。若分子量過高，則該聚合物在與纖維結合之前趨於凝塊，其會降低該聚合物之效力。用於製備本發明之含乙烯基胺之聚合物之分子量(Mw)係在4,000、10,000、20,000、50,000、75,000、100,000、150,000、或200,000至400,000、450,000、500,000、600,000、700,000、800,000、或1,000,000道爾頓之範圍內，較佳係4,000至1,000,000道爾頓，更佳係10,000至1,000,000道爾頓；更佳係在20,000至800,000道爾頓之範圍內；更佳係在50,000至700,000道爾頓之範圍內；更佳係在75,000至600,000道爾頓之範圍內；更佳係在100,000至500,000道爾頓之範圍內；更佳係在150,000至450,000道爾頓之範圍內；且最佳係在200,000至400,000道爾頓之範圍內。

用於本發明方法中之含乙烯基胺之聚合物可為完全或部份水解之聚乙烯甲醯胺。例如，生成用於製備本發明之含乙烯基胺之聚合物的聚乙烯甲醯胺之水解百分比係在10、20、30、40、或50至60、70、80、90、或100%之範圍內，較佳係30至100%，更佳係40至100%；更佳係在50至

100%之範圍內；更佳係在60至100%之範圍內；更佳係在70至100%之範圍內；更佳係在80至100%之範圍內；最佳係在90至100%之範圍內。

除一級胺基外，部份水解之聚乙烯甲醯胺及乙烯基胺共聚物通常包含隨機分佈之脛官能團。脛官能團之含量係視如時間、溫度、鹼性含量、及其他因素之水解條件而定。

為製備本發明之上漿組合物，首先必須將該含乙烯基胺之聚合物(例如，聚乙烯胺)之pH，調節至低於約3.3之安定pH。以低於3.0之pH較佳，更佳係低於2.5且以2.1與2.5之間之pH為最佳。該經pH調節之含乙烯胺之聚合物必須為透明、均勻之溶液。pH之調節可使用無機或有機酸進行。用於該pH調節之較佳酸係氫氯酸，其在目標pH，形成透明、均勻之溶液。例如，使用硫酸，形成無法使用之聚乙烯胺之不均勻溶液。亦可使用有機酸，例如，甲酸。其他商業可得之酸包括甲基磺酸、氫溴酸、磷酸及硝酸。

在充分攪拌下，將該經pH調節之聚合物添加至烷基烯酮二聚物之分散液中，其量為達到所要求上漿性能之含量。可使用占烷基烯酮二聚物之0.5%至100%之聚合物含量。以占烷基烯酮二聚物之5%至50%之聚合物含量較佳。較高之聚合物含量提供較高之上漿發展程度。最終乳液pH應小於約pH 3。

可立即使用本發明之上漿組合物，但已發現，對於最佳上漿性能而言，可在使用前，以若干小時保持或老化該等混合物。老化該等上漿組合物，顯著地增加以既定烷基烯

酮二聚物及聚合物之量所發展之上漿量，顯著提高上漿效率。老化該組合物之最小保持時間較佳為1小時，或更佳為3小時。較佳地，該保持時間係約3小時至約8小時。可保持該組合物歷時8小時以上。8小時以上之保持時間對進一步之特性顯著增加並無任何增加。

可將藉由本發明製備之上漿劑用於將該等上漿分散液添加至該造紙方法之濕末端中之紙漿漿料中之內部上漿中，或將該等上漿分散液施用於該上漿壓榨機或該塗佈機上之表面上漿中。亦可將本發明用於兩部份上漿系統之一或兩個部份中。例如，可將一部份與該木漿內部混合，且將第二部份施加於該上漿壓榨機，其係造紙中之一般操作。

添加至該原料或用作表面上漿之上漿劑含量，係約0.005至5重量%(基於該原料之乾含量，即纖維與視需要之填料)之活性上漿劑，且較佳係0.01至1重量%。該劑量主要係視欲上漿之紙漿或紙之品質、所用之上漿化合物及所要求之上漿程度而定。

可使用常規添加至紙或紙板產品之原料中之化學藥品，例如加工助劑(如，留滯助劑、排水助劑、污染物控制添加劑等)或其他功能添加劑(如，濕或乾增強劑、染料、光學增白劑等)與本發明之上漿劑組合。

#### 實例

提供以下實例供闡述本發明。除非另有說明，否則所有份數與百分比係以重量計。

在以下實例中，利用設計成模擬市售長網造紙機之實驗

範圍造紙機，進行上漿評估，包括原料製備、磨漿及儲存。藉由重力將該原料自該機器櫃，饋送至恒量漿池。將該原料抽入至其中添加濕末端添加劑之線上攪拌器中，隨後抽至主要風扇泵中。在該風扇泵中，藉由白水將該原料稀釋至約0.2%固體。可對進入或離開該風扇泵之原料，進行其他化學添加。將該原料自該主要風扇泵抽至次要風扇泵(其中可對該進入原料進行化學添加)，隨後抽至流體噴液器並抽至該泥切刀，從而使其在該12英吋寬之長網上沉積。一旦其在該網上沉積後，立即藉由三個真空箱，使該紙頁真空脫水；伏輥濃度通常為14至15%。

將該濕紙頁自該伏輥轉移至電動濕汲取毡布。在該處，藉由自真空泵運行之弧面真空箱，將水自該紙頁及該毡布移除。以單層毡布壓榨，使該毡布進一步脫水，並使該壓榨部為38至40%固體。

以仿製之回收牛皮表面紙板配料進行評估，其利用回收介質(80%)及加拿大標準游離度為350 cc之舊新聞紙(20%)之混合物，並添加2.75%木質磺酸鈉，來仿製陰離子廢料。硬度及鹼度各自為126 ppm及200 ppm。以基於纖維乾重之重量百分比，提供所有添加劑之添加含量。在添加該上漿劑前，將0.3%陽離子凹玉米澱粉(Sta-Lok 300, Tate及Lyle)添加至該稠原料中。不使用其他濕末端添加劑。將原料溫度保持在55℃。利用苛性鹼將流漿箱pH控制在7.5。

形成171 g/sq m(105 lb/3000 ft<sup>2</sup>令)紙頁，並在七個烘乾

機中乾燥至7%水分(烘乾機表面溫度為90℃)，並通過5壓、六輥研光機組之單一壓區。在於CT室(50% RH, 25℃)中自然老化至少7天之紙板上，測量HST及Cobb上漿。

AKD乳液：Hercon® 100上漿劑，烷基烯酮二聚物之陽離子澱粉安定化乳液(Hercules Incorporated, Wilmington DE)。該產品之pH規格係2.1至4.2。

聚乙烯胺1：藉由水解聚-N-乙烯基甲醯胺，而得到之陽離子聚合物，其公稱水解度為100%。該聚合物含有乙烯基胺、脒及乙烯基甲醯胺官能度。其可自Hercules Incorporated以Hercobond® 6363(Hercules Incorporated, Wilmington DE)購得。

聚乙烯胺2：藉由水解聚-N-乙烯基甲醯胺，而得到之陽離子聚合物，其公稱水解度為50%。該聚合物含有脒、乙烯基胺及乙烯基甲醯胺官能度。其可自Hercules Incorporated以Hercobond® 6350(Hercules Incorporated, Wilmington DE)購得。

實例1：將該聚合物pH調節至低pH，提供安定混合物

聚乙烯胺樹脂之pH調節：

在充分攪拌下，將35% HCl緩慢地添加至聚乙烯胺1中。當添加該HCl時，監測該pH。根據達到所要求之pH目標之需要，調節HCl之量。若干小時後，再檢查該pH，以確保該pH係安定。當需要時，藉由添加額外酸或更多聚合物來調節，以達到該目標pH。

混合物之製備：

在攪拌下，將該pH經調節之聚乙酰胺，緩慢地添加至該澱粉安定化AKD乳液中。添加足以提供12.5%聚合物(基於烷基烯酮二聚物)之量之pH經調節的聚乙酰胺。

在製備時及在於32℃烘箱中老化2及4週後，測定該等化合物之物理及化學安定性。使用黏度作為物理安定性之量值。藉由於60 rpm下之Brookfield黏度計，利用適宜轉子測量黏度。利用IR方法，測定該等乳液中之活性烯酮二聚物之含量，以測定化學安定性。

表1：利用氫氯酸進行pH調節之聚合物pH，對於該上漿組合物之物理及化學安定性之影響

| 經調節之<br>PVAm pH | 物理安定性                |                       |                       | 化學安定性           |                     |                     |                 |
|-----------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------|---------------------|---------------------|-----------------|
|                 | Brookfield 黏度，60 rpm |                       |                       | 二聚物分析           |                     |                     | 分析量<br>損失，<br>% |
|                 | 剛製備<br>時<br>(cps)    | 於32℃下<br>2週後<br>(cps) | 於32℃下<br>4週後<br>(cps) | 剛製<br>備時<br>重量% | 於32℃下<br>2週後<br>重量% | 於32℃<br>下4週後<br>重量% |                 |
| 2.1             | 96                   | 130                   | 118                   | 10.4            | 10                  | 9.6                 | 8%              |
| 2.5             | 76                   | 108                   | 96                    | 10.2            | 9.6                 | 9.4                 | 8%              |
| 2.9             | 124                  | 169                   | 176                   | 10.4            | 10.0                | 9.5                 | 9%              |
| 3.3             | 260                  | 448                   | 388                   | 10.6            | 9.8                 | 9.4                 | 11%             |
| 3.7             | 375                  | 552                   | 582；部<br>份凝膠          | 10.7            | 9.80                | 9.6                 | 10%             |
| 5.0             | 312                  | 凝膠化                   | 凝膠化                   | 10.9            | 8.80                | --                  | 19%             |
| 未經調節            | 凝膠化                  | --                    | --                    | --              | --                  | --                  | --              |

明顯地，在pH 3.3及以上時，該等含PVAm(「聚乙酰胺」)樹脂之乳液黏度增加，且喪失物理安定性。在pH 5，化學安定性不佳。較好在與該烯酮二聚物組合前，將PVAm調節至低於3.0。

實例2：亦使用有機酸調節pH：

如同實例1，pH調節該樹脂及製備該等混合物，其中以甲酸替代氫氯酸。

表2：利用甲酸進行pH調節之聚合物pH，對於該上漿組合物之物理及化學安定性之影響

| 調節後之<br>PVAm pH | 物理安定性                |                        |                        | 化學安定性               |                      |                      |                 |
|-----------------|----------------------|------------------------|------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|-----------------|
|                 | Brookfield 黏度，60 rpm |                        |                        | 二聚物分析               |                      |                      | 分析量<br>損失，<br>% |
|                 | 剛製<br>備時<br>(cps)    | 於32°C下<br>2週後<br>(cps) | 於32°C下<br>4週後<br>(cps) | 剛製<br>備時<br>重量<br>% | 於32°C<br>下2週後<br>重量% | 於32°C<br>下4週後<br>重量% |                 |
| 3.8             | 148                  | 347                    | 半凝膠化                   | 10.1                | 9.5                  | 9.0                  | 11%             |
| 2.1             | 76                   | 84                     | 85                     | 10.6                | 9.8                  | 9.6                  | 9%              |

如同氫氯酸，pH調節至低pH，提供物理安定性。

嘗試利用硫酸調節PVAm樹脂之pH，但在pH低於約5時，該樹脂變成無法使用、不均勻、黏性之團塊。

實例3：本發明上漿組合物之上漿性能遠優越於藉由在該添加點混合該樹脂與該上漿劑而製備之混合物：

如實例1所述，利用經調節至pH 2.1之聚乙酰胺，製備上漿組合物。在老化1小時、5小時及24小時後，在如上述試驗性造紙機上，評價該上漿組合物。使其與無聚合物之Hercon 100上漿劑、及具有在該添加點添加有(在添加點之T'd)與用於該等上漿組合物中之烷基烯酮二聚物一樣之比例(占二聚物之12.5%)之聚合物之Hercon 100上漿劑比較。利用Hercules上漿測試(Tappi法 T 530)及測試(Tappi法 T441)，測量上漿。在該Hercules上漿測試中，較高之數值(較長之滲透時間)，表示改良之上漿性能。在該Cobb測試



中，較低之數值(較少之水分吸收量)，表示改良之上漿性能。該等結果係顯示於表3中。

表3：老化本發明上漿組合物，顯著提高上漿效率。

|                     |       | HST    | 20% FA INK | COBB 測試 | 水分    |
|---------------------|-------|--------|------------|---------|-------|
|                     |       | 5 Reps | 80% REFL.  | 2 Reps  | 2分鐘浸泡 |
|                     | 二聚物   | 秒      |            | g/sq.m  |       |
|                     | 添加量，% | 平均     | 標準差        | 平均      | 標準差   |
| 無PVAm               | 0.100 | 3      |            | 321     | 3.54  |
| 無PVAm               | 0.200 | 12     |            | 161     | 7.07  |
| 無PVAm               | 0.300 | 39     | 1.48       | 66      | 2.83  |
|                     |       |        |            |         |       |
| PVAm T'd at addn pt | 0.050 | 2      |            | 332     | 3.54  |
| PVAm 在添加點之T'd       | 0.150 | 22     | 1.41       | 74      | 1.41  |
| PVAm 在添加點之T'd       | 0.250 | 165    | 8.00       | 35      | 0.71  |
|                     |       |        |            |         |       |
| 實例1：老化1小時           | 0.050 | 4      |            | 288     | 4.95  |
| 實例1：老化1小時           | 0.150 | 60     | 2.77       | 34      | 0.00  |
| 實例1：老化1小時           | 0.250 | 276    | 14.30      | 31      | 0.00  |
|                     |       |        |            |         |       |
| 實例1：老化5小時           | 0.050 | 5      |            | 269     | 9.90  |
| 實例1：老化5小時           | 0.150 | 83     | 0.58       | 35      | 2.12  |
| 實例1：老化5小時           | 0.250 | 379    | 19.60      | 30      | 0.00  |
|                     |       |        |            |         |       |
| 實例1：老化24小時          | 0.050 | 5      |            | 273     | 3.54  |
| 實例1：老化24小時          | 0.150 | 84     | 2.30       | 33      | 0.00  |
| 實例1：老化24小時          | 0.250 | 383    | 13.15      | 30      | 0.71  |

該等實例顯示本發明上漿組合物之經改良的上漿特性。比較「無PVAm組」與「PVAm在添加點之T'd組」，如Weisgerber所教示，將PVAm添加至AKD之乳液提高上漿特

性。然而，比較「PVAm在添加點之T'd組」與任何該「實例1」數據組，在具有相同量之烷基烯酮二聚物聚聚合物下，老化本發明之上漿組合物，可能發展更大程度之上漿。

實例4：如同實例1所述，將該聚乙酰胺之pH調節至2.1，利用聚乙酰胺2製備上漿組合物。將該上漿組合物老化若干天後，在上述試驗性造紙機上，比較該產物(稱為實例4)與實例1。該等結果概述於表4中。

表4.在本發明上漿組合物中亦可使用低水解度之聚乙酰胺

|       |       | HST                 |       | COBB 測試 |      |
|-------|-------|---------------------|-------|---------|------|
|       |       | 5 Reps              |       | 2 Reps  |      |
|       |       | 20% FA Ink/80% Refl |       | 2分鐘/水分  |      |
|       | 二聚物   | 秒                   |       | g/sq.m  |      |
|       | 添加量，% | 平均                  | 標準差   | 平均      | 標準差  |
| 無PVAm | 0.1   | 5                   | 0.00  | 257.0   | 5.66 |
| 無PVAm | 0.2   | 19                  | 0.84  | 129.5   | 0.71 |
| 無PVAm | 0.3   | 49                  | 3.29  | 61.5    | 2.12 |
|       |       |                     |       |         |      |
| 實例4   | 0.05  | 5                   | 0.00  | 198.0   | 8.49 |
| 實例4   | 0.15  | 74                  | 4.51  | 37.0    | 2.83 |
| 實例4   | 0.25  | 345                 | 11.90 | 29.0    | 1.41 |
|       |       |                     |       |         |      |
| 實例1   | 0.05  | 6                   | 0.00  | 137.5   | 2.12 |
| 實例1   | 0.15  | 118                 | 6.89  | 30.0    | 0.00 |
| 實例1   | 0.25  | 390                 | 34.15 | 26.5    | 0.71 |

如較高之HST上漿數值及較低之Cobb數值兩者所反映，兩種聚乙酰胺均造成上漿之實質改良。

實例5：改變烯酮二聚物對聚乙酰胺之比例

在改變聚乙酰胺對二聚物之比例下，如實例1製備上漿組合物。在所有情況中，利用氫氯酸將聚乙酰胺1調節至pH 2.1。在上述試驗性造紙機上，評估該等上漿組合物。在該經製備之紙板上之上漿測試結果係列於表5中。

表5：增加聚乙酰胺樹脂之含量改良上漿特性。

|       |       | HST        |     | COBB 測試 |       |
|-------|-------|------------|-----|---------|-------|
|       |       | 20% FA INK |     | 2分鐘浸泡   |       |
|       |       | 80% REFL.  |     | 水分      |       |
| %PVAm |       | 秒          |     | g/sq.m  |       |
| 基於二聚物 | %二聚物  | 平均         | 標準差 | 平均      | 標準差   |
| 0     | 0.100 | 8          | 1   | 236     | 4.95  |
|       | 0.200 | 39         | 2   | 79      | 3.54  |
|       | 0.300 | 133        | 3   | 41      | 0.71  |
| 5     | 0.050 | 10         | 1   | 158     | 39.60 |
|       | 0.150 | 128        | 6   | 33      | 1.41  |
|       | 0.250 | 831        | 10  | 32      | 1.41  |
| 10    | 0.050 | 7          | 0   | 240     | 2.12  |
|       | 0.150 | 152        | 5   | 35      | 2.12  |
|       | 0.250 | 966        | 45  | 27      | 0.00  |
| 19    | 0.050 | 7          | 0   | 220     | 2.83  |
|       | 0.150 | 172        | 4   | 34      | 1.41  |
|       | 0.250 | 1608       | 147 | 31      | 2.83  |

如該等數據所證明，在該混合物中增加聚乙酰胺之含量可改良上漿特性，但經觀察顯著增加係在相當低含量之聚合物時。

#### 實例6：

如實例1所述，利用經調節至pH 2.1之聚乙酰胺，製備上漿組合物。在老化約1週後，於市售造紙機上評估該上

漿組合物。將其與 Hercon 118 上漿劑(烷基烯酮二聚物之促進乳液)比較。利用該 Cobb 試驗測量上漿。該等結果係示於表 6 中。在比該所比較產品低 24% 之添加含量，本發明上漿組合物可符合上漿目標。

表 6：商業評估證明效率改良。

|              | AKD 添 加<br>率，% | 平 均 2 分 鐘<br>Cobb/sq m | 平 均 30 分 鐘<br>Cobb/sq m | 改 良 率<br>% |
|--------------|----------------|------------------------|-------------------------|------------|
| 等級：42#白色頂部直鏈 |                |                        |                         |            |
| Hercon 118   | 0.175          | 43                     | 107                     |            |
| 實例6          | 0.133          | 46                     | 113                     | 24.1       |

此實施例顯示使用本發明材料之上漿劑量比市售材料低約 24% 但仍維持正常程度之 Cobb 結果。

## 七、申請專利範圍：

104年3月2日修正  
劃線頁(本)

1. 一種紙上漿組合物，其包括：
  - a) 烯酮二聚物之分散液，及
  - b) pH 經調節之含乙烯基胺之聚合物；其中該 pH 經調節之含乙烯基胺之聚合物的 pH 係低於 3.3，且其中該紙上漿組合物係安定性且提供經提高之上漿效率。
2. 如請求項 1 之組合物，其中該 pH 經調節之含乙烯基胺之聚合物之 pH 係低於 3.0。
3. 如請求項 2 之組合物，其中該 pH 經調節之含乙烯基胺之聚合物之 pH 係低於 2.5。
4. 如請求項 1 之組合物，其中該 pH 經調節之含乙烯基胺之聚合物之 pH 係在 2.1 與 2.5 之間。
5. 如請求項 1 之組合物，其中該烯酮二聚物之分散液係烯酮二聚物之經澱粉安定之分散液。
6. 如請求項 1 之組合物，其中用於調節該 pH 經調節之含乙烯基胺之聚合物的 pH 之酸包括氫氯酸。
7. 一種製備安定上漿組合物之方法，其包括：
  - 1) 將含乙烯基胺之聚合物的 pH 調節至低於約 3.3；及
  - 2) 將該 pH 經調節之含乙烯基胺之聚合物與烯酮二聚物之分散液混合。
8. 如請求項 7 之方法，其中在使用前使含乙烯基胺之聚合物與烯酮二聚物之分散液之混合物老化至少一小時。
9. 如請求項 7 之方法，其中在使用前使含乙烯基胺之聚合

物與烯酮二聚物之分散液之混合物老化至少三小時。

10. 如請求項7之方法，其中調節該含乙烯基胺之聚合物之pH至低於3.0。
11. 如請求項7之方法，其中調節該含乙烯基胺之聚合物之pH至低於2.5。
12. 如請求項7之方法，其中調節該含乙烯基胺之聚合物之pH至2.1至2.5之間。
13. 如請求項7之方法，其中該烯酮二聚物係烷基烯酮二聚物，其中該烷基烯酮二聚物係自由C12-C22直鏈飽和天然脂肪酸、油酸、異硬脂酸、或其混合物所組之群所製備。
14. 如請求項7之方法，其中該含乙烯基胺之聚合物包括完全或部份水解之聚乙烯甲醯胺。
15. 如請求項14之方法，其中該完全或部份水解之聚乙烯甲醯胺係經水解80%至100%。
16. 如請求項14之方法，其中該完全或部份水解之聚乙烯甲醯胺係經水解90%至100%。
17. 如請求項7之方法，其中該含乙烯基胺之聚合物包括聚乙烯胺。
18. 如請求項7之方法，其中該烯酮二聚物之分散液係經澱粉安定化。
19. 一種上漿紙之方法，其包括：
  - 1)將含乙烯基胺之聚合物的pH調節至低於約3.3；
  - 2)將該pH經調節之含乙烯基胺之聚合物與烯酮二聚物

之分散液混合；

3)將該含乙烯基胺之聚合物與該烯酮二聚物之分散液的混合物保持至少一小時；

4)將該含乙烯基胺之聚合物與該烯酮二聚物之分散液的混合物施用於流體漿或上漿壓榨機上。

20. 如請求項19之方法，其中將該含乙烯基胺之聚合物之pH調節至低於2.5。