

# 發明專利說明書

公告本

(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：094/1068

※ 申請日期：094/12/28

※IPC 分類：D21H 21/10, 17/34, 17/42, 17/72  
(2006.01) (2006.01) (2006.01) (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

改良紙類製造中之保留性及濾水性

IMPROVED RETENTION AND DRAINAGE IN THE MANUFACTURE  
OF PAPER

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商赫克力士股份有限公司

HERCULES INCORPORATED

代表人：(中文/英文)

蓋瑞 A 山謬爾斯

SAMUELS, GARY A.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德拉瓦州威明頓市北市場街1313號

1313 NORTH MARKET STREET, HERCULES PLAZA, WILMINGTON,  
DELAWARE 19894-0001, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. R A 吉曼

GELMAN, R. A.

2. E A S 杜赫提

DOHERTY, E.A.S.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 U.S.A.

2. 美國 U.S.A.

#### 四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2005年06月24日；60/693,852

2. 美國；2005年12月21日；11/313,505

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 五、中文發明摘要：

本發明揭示一種改良造紙製程中之保留性及濾水性的方法。該方法提供聯合聚合物之添加，該聯合聚合物係藉由利用多次、不連續添加引發劑之反乳液聚合製程來製備。另外，本發明揭示一種用於製備聯合聚合物之方法，該聯合聚合物係藉由利用多次、不連續添加引發劑之反乳液聚合製程來製備。

## 六、英文發明摘要：

七、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：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種使用絮凝系統由纖維素原料製造紙類及紙板類之製程。

### 【先前技術】

保留性及濾水性為造紙之一重要態樣。已知，特定材料可於紙類及紙板類生產中提供改良保留性及/或濾水性特性。

纖維素纖維薄片，特定言之紙類及紙板類的製造包括以下步驟：1)生產纖維素纖維含水漿料，其亦可含有無機礦物展延劑或顏料；2)於移動之造紙線或造紙纖維上沉積此漿料；及3)藉由將水濾出而自漿料之固體組份形成一薄片。

前述步驟之後，擠壓及乾燥該薄片以進一步移除水。通常在形成薄片之步驟之前向漿料中添加有機及無機化學物質，以使造紙的成本更小、更快速及/或用以獲得最終紙類產品之特定特性。

紙類工業不斷努力改良紙類品質，增加生產力及降低製造成本。通常在纖維性漿料到達造紙線或造紙纖維之前，將化學物質添加至纖維性漿料中，以改良濾水性/脫水性及固體保留性；將此等化學物質稱作保留及/或脫水助劑。

造紙線或造紙纖維上纖維性漿料之濾水或脫水通常為達成更快紙類機械速度之限制步驟。改良之脫水性亦可於擠

壓機及乾燥器部分產生一更乾燥之薄片，導致能量消耗降低。此外，因為濾水或脫水係造紙方法中決定薄片之許多最終特性之階段，所以保留及濾水助劑可影響最終紙類薄片之效能屬性。

關於固體，使用造紙保留助劑在濾水及形成紙網之湍流方法中，增加網中之精細配料固體的保留性。精細固體缺少充分的保留性，其損失於研磨排出液中，或於白水再循環迴路中累積至高水平從而潛在地致使沉積形成。另外，由於希望吸附在纖維上之添加劑的損失，不充分之保留性增加造紙者之成本。添加劑可向紙類提供不透明度、強度、尺寸分級或其他所要特性。

傳統上已使用具有陽離子或陰離子電荷之高分子量(MW)水溶性聚合物作為保留及濾水助劑。所使用之聚合物或共聚物的功效將取決於其含有之單體類型、單體於聚合物基質中之排列、合成分子之分子量及製備方法而變化。

當用作與高MW水溶性聚合物組合之保留及濾水助劑時，無機微粒之近來發展已顯示與習知高MW水溶性聚合物相比之較優的保留性及濾水性效能。美國專利第4,294,885及4,388,150號教示具有澱粉聚合物與矽膠一起使用。美國專利第4,643,801及4,750,974號教示陽離子澱粉、矽膠及陰離子聚合物之凝聚黏合劑之用途。美國專利第4,753,710號教示以高MW陽離子絮凝劑絮凝紙漿配料，誘導對經絮凝之配料的剪切，且接著將膨潤土引入配料中。

近來已發現於特定條件下製備之水溶性共聚物展示獨特之物理特徵。製備此等聚合物不需要化學交聯劑。另外，共聚物於包括造紙應用之特定應用中提供未曾預料之活性，諸如保留及濾水助劑。展示獨特特徵之陰離子共聚物揭示於WO 03/050152 A1中，其全部內容以引用的方式併入本文中。展示獨特特徵之陽離子及兩性共聚物揭示於美國專利申請公開案2004/0143039 A1中，其全部內容以引用的方式併入本文中。

無機粒子與丙烯醯胺線性共聚物一起使用在此項技術中係已知。近來之專利教示此等無機粒子與水溶性陰離子聚合物(US 6,454,902)或特定交聯材料(US 6,454,902、US 6,524,439及US 6,616,806)一起使用。然而，仍存在對改良濾水性及保留性效能之需要。

### 【發明內容】

本發明揭示一種改良造紙製程中之保留性及濾水性的方法。該方法提供將改良之聯合聚合物添加至紙漿料中，其中該聚合物之改良係藉由不連續、多次添加自由基引發劑來提供。

另外，本發明揭示一種用於製備改良之聯合聚合物之方法。

另外，本發明揭示一種用於在造紙製程中提供改良保留性及濾水性之組合物，其包含改良聯合聚合物及其它材料且視情況進一步包含纖維素纖維。

### 【實施方式】



本發明提供於特定條件下製備之改良水溶性共聚物(本文稱作"聯合共聚物")。已令人驚訝地發現，聚合製程中使用一連串引發劑之不連續添加產生具有諸如優於 WO 03/050152 A1或US 2004/0143039中所揭示之聯合聚合物的增強之保留性及濾水性效能之改良之特性的聯合聚合物(諸如 WO 03/050152 A1或US 2004/0143039 A1中所揭示之聚合物，其各自之全部內容以引用的方式併入本文中)。

就本發明之目的而言，"引發劑之不連續添加"意謂於添加引發劑的初始等分試樣以開始聚合反應之後及添加引發劑的燃盡等分試樣以將單體之剩餘水平降至商業上可接受之水平之前所發生的引發劑之彼等添加。燃盡等分試樣為反應完成大於約95%之後所添加之彼等等分試樣。

本發明亦提供一種包含聯合聚合物及其它材料之新穎組合物。

本發明亦提供一種包含聯合聚合物、其它材料及纖維素纖維之組合物。

亦觀察到，使用聯合聚合物作為保留及濾水助劑對造紙系統中其他添加劑之效能具有影響。改良之保留性及/或濾水性可具有直接及間接影響。直接影響指用以保持添加劑之保留及濾水助劑。間接影響指保留及濾水助劑對保持藉由物理或化學方法附著於其上之填充劑及細粒之功效。因此，藉由增加保持於薄片中之填充劑或細粒之量，所保持之添加劑的量以伴隨之方式增加。術語填充劑指性質上通常為無機之微粒材料，其添加至纖維素紙漿料中以提供

特定屬性或為一部分纖維素纖維之較低成本取代物。其大約0.2至10微米之相對小之尺寸、低縱橫比及化學性質導致其不被吸附於大纖維上，但又太小而不能截獲於紙薄片之纖維網狀組織中。術語細粒指小纖維素纖維或細纖維，通常長度小於0.2 mm及/或能通過200篩目之篩。

由於保留及濾水助劑之使用增加保持於薄片中之添加劑的量，故添加劑之效應增加。此提供一增強之特性，提供一具有增加之效能屬性的薄片，或者允許造紙者降低添加至系統中之添加劑的量，降低產品成本。此外，可降低造紙系統中所使用之再循環水或白水中此等材料的量。於一些條件下可被視為不欲之污染物之材料的含量降低，可提供更有效的造紙製程或降低對所添加之用以控制不欲材料含量之淨化劑或其他材料的需要。

以上使用之術語添加劑指添加至紙類漿料中，以提供紙類之特定屬性之及/或改良造紙製程之效率的材料。此等材料包括(但不限於)上漿劑、濕強樹脂、乾強樹脂、澱粉及澱粉衍生物、染料、污染物控制劑、消泡劑及殺生物劑。

如此項技術中所實踐，使用若干類型之引發劑之一引發反乳液的聚合。習知地，添加引發劑且反應經幾小時之週期而進行，通常伴有放熱。引發劑之單一引入開始該反應，其持續直至消耗所有自由基。於反應停止點，多數單體(大於95%)業已併入聚合物。然而，以莫耳計，可存在幾萬ppm含量之殘餘單體。添加通常更大之引發劑之第二等分試樣來聚合剩餘殘餘單體，通常稱作燃盡。該步驟產

生低分子量之材料。可添加(多個)額外等分試樣，以將單體含量降低至以莫耳計之幾百 ppm 之含量，其亦視為燃盡。

替代性方法包括，於聚合中持續添加大部分引發劑，於初始反應器載料聚合之後第二次添加單體及引發劑之混合物，及添加引發劑及特定聚合調節劑的混合物。

本發明之製程偏離標準實踐，因為引發劑之不連續等分試樣係於反應初期每隔一段時間添加。就本發明之目的而言，將引發劑混合物添加至聚合混合物中而無需任何額外材料。該引發劑混合物為引發劑與載劑之混合物。無額外單體與引發劑一起添加或一旦已引發聚合，無額外單體添加。例如，典型或標準聚合反應可能已包括引入引發劑之初始等分試樣，然後反應4小時，在4小時之反應週期內不添加額外引發劑，於該反應週期內，大於90%之單體起反應。通常，當認為反應完成(大於95%起反應)時，於此4小時之反應週期後將引發劑之最終等分試樣添加至反應混合物中以燃盡殘餘單體。本發明中，可於反應週期內在添加任何燃盡等分試樣之前，添加一個以上引發劑之等分試樣。此等添加為與單體之最終燃盡不相關的獨立添加。例如，添加第一等分試樣以開始聚合，1小時後可添加引發劑之第二等分試樣且2小時後，可添加引發劑之第三等分試樣。本發明之步驟為當仍有顯著單體存在於批料中時，於反應的最初兩個小時內，使用多達5，較佳多達3且更佳為2個引發劑之額外等分試樣以產生新自由基，從而確保

多數單體反應而用於形成可在應用中使用之高莫耳質量產物。

本發明之一實施例中，添加引發劑之初始等分試樣以開始聚合反應。較佳地，當聚合反應完成約1%至約90%時，添加一或多個引發劑之不連續添加物。當聚合反應完成約5%至約90%時，可添加一或多個引發劑之不連續添加物。當聚合反應完成約5%至約80%時，可添加一或多個引發劑之不連續添加物。當聚合反應完成約5%至約60%時，可添加一或多個引發劑之不連續添加物。當聚合反應完成約10%至約60%時，可添加一或多個引發劑之不連續添加物。"完成百分比"意謂已併入聚合物鏈之初始單體之百分比。於反應週期中及反應週期末，可添加引發劑之額外等分試樣。

本發明之一實施例中，添加引發劑之初始等分試樣，以開始聚合反應。當聚合反應完成約5%至約50%時，將引發劑之不連續添加物添加至反應混合物中，當反應完成約15%至約60%時，將引發劑之不連續等分試樣添加至反應混合物中。於反應週期中及反應週期末，可添加引發劑之額外不連續添加物。

本發明之另一實施例中，添加初始引發劑以開始聚合反應。當聚合反應完成約30%至約75%時，將引發劑之第二等分試樣添加至反應混合物中，當反應完成約50%至約90%時，將引發劑之第三等分試樣添加至反應混合物中。於反應週期中及反應週期末，可添加引發劑之額外等分試

樣。

本發明之另一實施例中，經反應過程添加引發劑之多至5個或5個以上不同等分試樣，其獨立於開始聚合反應之初始等分試樣。可添加引發劑之少至1個額外等分試樣或更多，較佳在開始反應之初始等分試樣後，向反應混合物中添加引發劑之少至兩個額外等分試樣。除了開始聚合反應之初始等分試樣，經反應過程可向反應混合物中添加引發劑之多達6個不同等分試樣。

自由基引發劑之多次、不連續添加對於聚合物之效能特性具有顯著影響。就本發明之目的而言，術語"引發劑之不連續添加"不包括用以開始聚合反應之引發劑的初始添加，亦不包括引發劑之(多種)燃盡等分試樣的添加。引發劑會對自由基形成速率及/或自由基之相對濃度具有影響。不受縛於任何理論，咸信其亦可影響聚合物之莫耳質量、共聚物組合物及其他物理屬性。此外，自由基形成速率、自由基之相對濃度及/或引發劑之反應性可影響引發劑使用量，其亦可影響聚合物之莫耳質量及其他物理屬性。

較佳使用熱引發劑。熱引發劑為一群材料，其於一引發劑之特徵溫度下分解以形成自由基，該自由基將引發烯系不飽和單體之聚合，亦稱作乙烯基、烯丙基或丙烯酸單體。此等材料為商業使用之最普通類型的引發劑。熱引發劑包括(但不限於)過氧化物類、過硫酸鹽類及偶氮化合物類。示範性過氧化物材料包括(但不限於)過氧化苯甲醯、

過氧化月桂鹽、第三丁基過氧化物，第三丁基氫過氧化物及其類似物及其混合物。示範性過硫酸鹽類包括(但不限於)過硫酸鋁、過硫酸鉀及其混合物及其類似物。示範性偶氮化合物包括(但不限於)2,2-偶氮雙(2-甲基丙腈)，亦稱作偶氮雙異丁腈或AIBN；4,4'-偶氮雙(氰基戊酸)；1-1'偶氮雙(環己烷腈)，其混合物及其類似物。

就本發明之目的而言，經選擇之引發劑可為一種引發劑或可為兩種或兩種以上熱引發劑之組合。

藉由本發明之製程製備之聯合聚合物可如下描述：

水溶性共聚物組合物包含下式：



其中B為由一或多個烯系不飽和非離子單體聚合而形成之非離子聚合物片斷；F為由一或多個烯系不飽和陰離子及/或陽離子單體聚合而形成之陰離子聚合物片段、陽離子聚合物片段或陰離子聚合物片段與陽離子聚合物片段之組合；B：F之莫耳%比率為95：5至5：95；且水溶性共聚物係經由油包水乳液聚合技術製備，該技術使用至少一種乳化界面活性劑，其由至少一種二嵌段或三嵌段非離子聚合界面活性劑組成，其中該至少一種二嵌段或三嵌段界面活性劑對單體之比率為至少約3：100，且其中油包水乳液聚合技術包含以下步驟：(a)製備單體之水溶液；(b)使該水溶液與含有界面活性劑或界面活性劑混合物之烴液體接觸以形成反乳液；(c)於約2至小於7之pH值範圍，藉由使用特定引發劑之自由基聚合致使乳液中之單體聚合。

本發明之一較佳實施例中，引發劑為熱引發劑。

聯合聚合物可為陰離子共聚物。該陰離子共聚物之特徵在於，0.01 M NaCl中之共聚物濃度介於0.0025重量%至0.025重量%之間下測定的其哈金斯(Huggins')常數( $k'$ )大於0.75；且其在6.3 Hz下具有大於75 Pa之1.5重量%活性共聚物溶液的儲存模量( $G'$ )。本發明之一實施例中，6.3 Hz下1.5重量%活性共聚物溶液之儲存模量( $G'$ )介於75 Pa與170 Pa之間。

聯合聚合物可為陽離子共聚物。該陽離子共聚物之特徵在於，0.01 M NaCl中之共聚物介於0.0025重量%至0.025重量%之間下測定的其哈金斯常數( $k'$ )大於0.5；且其在6.3 Hz下具有大於30 Pa之1.5重量%活性共聚物溶液的儲存模量( $G'$ )。

聯合聚合物可為兩性共聚物。該兩性共聚物之特徵在於，0.01 M NaCl中之共聚物介於0.0025重量%至0.025重量%之間下測定的其哈金斯常數( $k'$ )大於0.5且其在6.3 Hz下具有大於30 Pa之1.5重量%活性共聚物溶液的儲存模量( $G'$ )。

反乳液聚合為用於製備高分子量水溶性聚合物或共聚物之標準化學製程。通常，藉由以下步驟進行反乳液聚合製程：1)製備單體之水溶液，2)使該水溶液與含有(多種)合適乳化界面活性劑或界面活性劑混合物之烴液體接觸以形成反單體乳液，3)使該單體乳液經受自由基聚合，及視情況，4)添加破裂界面活性劑，以於添加至水時，增強乳液

之反轉。

反乳液聚合物通常為基於離子或非離子單體之水溶性聚合物。可由相同製程製備含有兩個或兩個以上單體之聚合物，亦稱作共聚物。此等共聚單體可為陰離子、陽離子、兩性離子、非離子或其組合。

通常之非離子單體包括(但不限於)丙烯醯胺；甲基丙烯醯胺；N-烷基丙烯醯胺類，諸如N-甲基丙烯醯胺；N,N-二烷基丙烯醯胺類，諸如N,N-二甲基丙烯醯胺；甲基丙烯酸酯；甲基丙烯酸甲酯；丙烯腈；N-乙基甲基乙醯胺；N-乙基甲醯胺；N-乙基甲基甲醯胺；乙酸乙烯酯；N-乙基吡咯啉酮；羥基烷基(甲基)丙烯酸酯類，諸如羥乙基(甲基)丙烯酸酯或羥丙基(甲基)丙烯酸酯；任何前述物質之混合物及其類似物。

示範性陰離子單體包括(但不限於)，丙烯酸；甲基丙烯酸；順丁烯二酸；衣康酸；丙烯醯胺乙醇酸；2-丙烯醯胺-2-甲基-1-丙磺酸；3-烯丙氧基-2-羥基-1-丙磺酸；苯乙烯磺酸；乙烯基磺酸；乙烯基膦酸、2-丙烯醯胺-2-甲基丙膦酸；任何前述物質之混合物及其類似物的游離酸類及鹽類。

示範性陽離子單體包括(但不限於)陽離子烯系不飽和單體，諸如鹵化二烯丙基二烷基銨類，諸如氯化二烯丙基二甲基銨；二烷基胺基烷基化合物之(甲基)丙烯酸酯類，諸如(甲基)丙烯酸二甲胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙胺基乙酯、(甲基)丙烯酸二甲胺基丙酯、(甲基)丙烯酸2-羥基二



甲胺基丙酯、(甲基)丙烯酸胺基乙酯及其鹽及四級化合物；N,N-二烷基胺基烷基(甲基)丙烯酸醯胺類，諸如N,N-二甲胺基乙基丙烯酸醯胺及其鹽及四級化合物，及前述物質之混合物及其類似物的游離鹼類或鹽類。

共聚單體可以任何比率存在。所得之聯合聚合物可為非離子、陽離子、陰離子或兩性離子(含有陽離子及陰離子電荷)。

聯合聚合物可為陰離子共聚物，其非離子單體對陰離子單體之莫耳比率(式I之B:F)為95:5至5:95之範圍內，該範圍較佳為約75:25至約25:75，且該範圍更佳為約65:35至約35:65，且最佳為約60:40至約40:60。在此點上，B與F之莫耳百分比須合計達100%。應瞭解，式I中可存在一類以上之非離子單體。亦應瞭解，式I中可存在一類以上之陰離子單體。

本發明之一較佳實施例中，聯合聚合物為由式I所定義之陰離子共聚物，其中非離子聚合物片段B為丙烯酸醯胺聚合後形成之重複單元；且陰離子聚合物片段F為丙烯酸之鹽或游離酸聚合後形成之重複單元且B:F之莫耳%比率為約75:25至約25:75。

當聯合聚合物為陰離子共聚物時，其物理特徵為獨特的，因為在0.01 M NaCl中測定之哈金斯常數( $k'$ )大於0.75且6.3 Hz下1.5重量%活性聚合物之儲存模量( $G'$ )大於75 Pa，較佳大於90 Pa且更佳大於105 Pa。哈金斯常數大於0.75，較佳大於0.9且更佳大於1.0。

聯合聚合物可為陽離子共聚物，其非離子單體對陽離子單體之莫耳比率(式I之B:F)可屬於99:1至50:50或95:5至50:50或95:5至75:25或90:10至60:45之範圍內，該範圍較佳為約85:15至約60:40，且該範圍更佳為約80:20至約50:50。在此點上，B與F之莫耳百分比須總計達100%。應瞭解，式I中可存在一類以上之非離子單體。亦應瞭解，式I中可存在一類以上之陽離子單體。

聯合聚合物可為式I之兩性共聚物，其各陰離子、陽離子及非離子單體之最小莫耳百分比為用以形成共聚物之單體總量的1%。非離子、陰離子或陽離子單體之最大量為用以形成共聚物之單體總量的98%。較佳地，任何陰離子、陽離子及非離子單體之最小量為用以形成共聚物之單體總量的5%，更佳地，任何陰離子、陽離子及非離子單體之最小量為用以形成共聚物之單體總量的7%，且甚至更佳地，任何陰離子、陽離子及非離子單體之最小量為用以形成共聚物之單體總量的10%。在此點上，陰離子、陽離子及非離子單體之莫耳百分比須總計達100%。應瞭解，式I中可存在一類以上之非離子單體，式I中可存在一類以上之陽離子單體，且式I中可存在一類以上之陰離子單體。

當聯合共聚物為陽離子或兩性共聚物時，其物理特徵為獨特的，因為在0.01 M NaCl中測定之其哈金斯常數( $k'$ )大於0.5。預期陽離子或兩性共聚物在6.3 Hz下之1.5重量%活性共聚物溶液之儲存模量( $G'$ )大於30 Pa，較佳大於50

Pa。哈金斯常數大於0.5，較佳大於0.6或大於0.75或大於0.9或大於1.0。

於反乳液聚合系統中使用之乳化界面活性劑或界面活性劑混合物對製造製程及所得產物皆可具有重要影響。於乳液聚合系統中使用之界面活性劑為熟習此項技術者所已知。此等界面活性劑通常具有取決於總界面活性劑組合物之HLB(親水親脂平衡)值範圍。可使用一或多種乳化界面活性劑。用於產生聯合聚合物之聚合產物的(多種)乳化界面活性劑包括至少一種二嵌段或三嵌段聚合界面活性劑。已知此等界面活性劑為高度有效之乳液穩定劑。選擇(多種)乳化界面活性劑之選擇及量，以得到用於聚合之反單體乳液。

使用二嵌段及三嵌段聚合乳化界面活性劑以提供獨特之材料。當二嵌段及三嵌段聚合乳化界面活性劑以必需量使用時，產生展示獨特特徵之獨特聚合物，如WO 03/050152 A1及US 2004/0143039 A1所描述，各自之全部內容以引用的方式併入本文中。示範性二嵌段及三嵌段聚合界面活性劑包括(但不限於)，基於脂肪酸類之聚酯衍生物及聚(氧化乙烯)的二嵌段及三嵌段共聚物，諸如Uniqema, New Castle, DE之產品Hypermer® B246SF；基於聚異丁烯丁二酸酐及聚(氧化乙烯)之二嵌段及三嵌段共聚物；氧化乙烯及氧化丙烯與乙二胺之反應產物；任何前述物質之混合物及其類似物。較佳地，二嵌段及三嵌段共聚物係基於脂肪酸類之聚酯衍生物及聚(氧化乙烯)。當使用三嵌段界面活

性劑時，較佳地，該三嵌段界面活性劑含有兩個疏水區及一個親水區，意即疏水物-親水物-疏水物。較佳地，選擇一或多種界面活性劑以獲得一特定HLB值。

二嵌段或三嵌段界面活性劑之量(以重量百分比計)係取決於用以形成聯合聚合物之單體量。二嵌段或三嵌段界面活性劑對單體之比率為至少約3比100。二嵌段或三嵌段界面活性劑對單體之量可大於3比100，且較佳為至少約4比100，且更佳為5比100，且甚至更佳為約6比100。二嵌段或三嵌段界面活性劑為乳化系統之首要界面活性劑。

可添加第二乳化界面活性劑以易於處理及加工，來改良乳液穩定性，或改變乳液黏度。第二乳化界面活性劑之實例包括(但不限於)山梨糖醇脂肪酸酯類，諸如山梨糖醇單油酸酯，諸如Uniqema, New Castle, DE之產品Atlas G-946；乙氧基化山梨糖醇脂肪酸酯類；聚乙氧基化山梨糖醇脂肪酸酯類；烷基酚類之氧化乙烯及/或氧化丙烯加合物；長鏈醇類或脂肪酸類之氧化乙烯及/或氧化丙烯加合物；混合氧化乙烯/氧化丙烯嵌段共聚物；鏈烷醇鹽胺類；磺基琥珀酸酯類；及其混合物及其類似物。

可以熟習此項技術者已知之任何方式進行反乳液之聚合。除了其他文獻，實例可於Allcock與Lampe, Contemporary Polymer Chemistry, (Englewood Cliffs, New Jersey, PRENTICE-HALL, 1981), 第3-5章中發現。

聯合聚合物通常於應用處稀釋，以產生0.1至1%活性共聚物水溶液。接著於紙類製程中添加聯合聚合物之稀釋溶

液，以影響保留性及濾水性。可將聯合聚合物添加至厚原料或薄原料中，較佳為薄原料。可於一個饋入點添加聯合聚合物共聚物，或可將其分饋，以使聯合聚合物同時饋入兩個或兩個以上獨立饋入點。通常之原料添加點包括(多個)饋入點，其位於風扇式泵之前，風扇式泵之後及壓力篩之前或壓力篩之後。

本發明之聯合聚合物可以有效達成絮凝所要之含量的量添加。較佳地，以紙漿乾重計，聯合聚合物以每公噸纖維素紙漿至少約0.03至約0.5 Kg活性共聚物之量使用。應用中使用之共聚物的量可為每公噸大於1.0 Kg。共聚物之濃度較佳為每公噸乾燥纖維素紙漿約0.05至約0.5 Kg之活性共聚物。更佳地，以纖維素紙漿乾重計，以每公噸乾燥纖維素紙漿約0.05至0.4 Kg之量且最佳以每公噸約0.1至約0.3 Kg之量添加共聚物。

本發明之聯合聚合物可與一或多個額外或第二組份一起使用。該額外或第二組份可選自若干材料。

矽質材料可用作第二或額外組份。矽質材料可為選自由矽基粒子、矽微凝膠、非晶矽、矽膠、陰離子矽膠、矽溶膠、矽凝膠、聚矽酸鹽類、聚矽酸及其類似物組成之群的任何材料。此等材料之特徵在於高表面積、高電荷密度及亞微粒子尺寸。

此矽質材料群包括球狀非晶矽粒子之穩定膠狀分散液，此項技術中稱作矽溶膠。術語溶膠指球狀非晶形粒子之穩定膠狀分散液。矽凝膠為三維矽聚集鏈，各自包含若干非

晶矽溶膠粒子，其亦可用於保留及濾水助劑系統中；聚集鏈可為線性或支鏈。矽溶膠及凝膠藉由將單體矽酸聚合入環狀結構中製備，其產生聚矽酸之不連續非晶矽溶膠。此等矽溶膠可進一步反應以產生三維凝膠網路。不同矽粒子(溶膠、凝膠等)可具有5-50 nm之總尺寸。亦可使用陰離子矽膠。

所使用之無機粒子的另一類型為黏土。術語黏土應用於許多認作為矽酸鹽類子類之頁矽酸鹽類的礦物群。因此，黏土包括綠泥石類、伊利石類、高嶺石類、蒙脫石類及膨潤石類。

膨潤土為此項技術中之一術語，該術語應用於一類材料，通常為兩種或兩種以上礦物之聚集物。此等礦物聚集物天然產生，儘管此等材料可經歷化學及/或物理加工以對其特性進行改質。一個重要組份為膨潤石黏土礦物，因其與水相互作用。膨潤石礦物為多達300 nm長之三維粒子，其具有小於1 nm之均勻厚度，且由氧、矽及一金屬離子(通常為鋁及/或鎂)組成。膨潤土為蒙脫石，其係目前在保留及濾水中商業使用之最普通黏土。通常，蒙脫石為用以製造膠狀膨潤土微粒子之膨潤石。蒙脫石具有二-八面體結構且於水中帶強負電荷。高陰離子電荷、溶液中之電性雙層及小粒子尺寸使蒙脫石成為膠狀粒子。

可使用任何無機粒子，包括(但不限於)氫氧化鋁及珍珠岩。

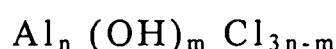
保留及濾水系統之替代性額外或第二組份可為有機微聚

合物或微珠。有機微聚合物為交聯離子有機聚合材料。其為非離子單體、離子單體及交聯劑之共聚物。此外，離子單體可為陰離子或陽離子。陰離子及陽離子單體之使用產生兩性材料。微聚合物通常藉由聚合可為陰離子、陽離子或非離子之烯系單-及二-不飽和單體來形成。通常使用反乳液聚合以製備此等材料。微聚合物之一個實例為 Polyflex® CP.3(Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY)。

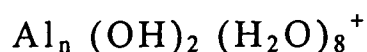
保留及濾水系統之另一替代性第二或額外組份可為許多離子聚合材料或聚電解質中之一種。熟習此項技術者通常稱此等材料為凝結劑或絮凝劑、增稠劑、濕強樹脂、乾強樹脂及流變控制添加劑。預期任何水溶性或水可分解性之聚電解質可連同聯合聚合物一起使用。該材料可為單一產物或材料摻合物。因受單體組合物、離子官能基性質、離子官能基量、離子官能基沿聚合物鏈之分佈及聚合物之物理特性(諸如分子量、電荷密度及二級/三級結構)之影響，此等材料之化學性質可不同。

保留及濾水系統之另一替代性額外或第二組份可為若干鋁化合物中之一種。特定較佳為礬(硫酸鋁)。

鋁化合物包括(但不限於)氯化鋁、水合氯化鋁(ACH)、聚矽酸硫酸鋁(PASS)及聚氯化鋁(PAC)。PAC為給予具有下式之聚羥基氯化鋁錯合物的名稱：



最簡單之PAC為二聚體，具有以下化學式：



而可接受之聚合物式為：



保留及濾水系統之另一替代性額外或第二組份為聚(乙烯胺)，其為通常藉由N-乙烯基甲醯胺聚合、接著水解以形成胺而產生之共聚物。可使用酸性或鹼性條件水解該材料，較佳為鹼。水解度及所得電荷濃度可藉由控制水解反應而不同。聚(乙烯胺)亦可藉由乙烯基甲醯胺及包括以上所列之彼等物質的共聚單體共聚合而製備。可利用聚(乙烯胺)之其他合成途徑。

保留及濾水系統之又一替代性第二或額外組份為澱粉及其衍生物。澱粉為含有 $\alpha$ -1,4鍵之葡萄糖聚合物之通用名。澱粉為天然產生之材料；此碳水化合物可於多數陸生植物之葉、莖、根及果實中發現。澱粉之商業來源包括(但不限於)，糧穀(玉米、小麥、水稻等)之種子及特定根(馬鈴薯、木薯等)。以其植物來源描述澱粉；參考為例如，玉米澱粉、馬鈴薯澱粉、木薯澱粉、水稻澱粉及小麥澱粉。

葡萄糖含有6：10：5之比率的碳、氫及氧( $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ )，將其置於碳水有機化合物之類別內。可認為澱粉為葡萄糖之縮合聚合物。

多數澱粉由兩種多醣類型之混合物組成：直鏈澱粉(基本上線性之聚合物)及支鏈澱粉(高度支鏈聚合物)。直鏈澱粉及支鏈澱粉之相對量隨來源而不同，通常木薯之直鏈澱粉對支鏈澱粉之比率為17：83，馬鈴薯為21：79，玉米為



28：72且蠟質玉米為0：100。儘管此等為所發現之通常澱粉比率，但本發明涵蓋可用於本發明之直鏈澱粉對支鏈澱粉之任何比率。

直鏈澱粉為線性聚合物，其由以 $\alpha$ -1,4鍵彼此連接之葡萄糖單元鏈組成。分子量可為約30,000至約1,000,000之範圍。

支鏈澱粉為具有約2000至約10,000之分子量的短直鏈澱粉鏈之高度支鏈結構，該等短直鏈澱粉鏈經由 $\alpha$ -1,6鍵連接用以形成非常複雜、非常高分子量(10,000,000至100,000,000)之聚合物。

澱粉係由植物合成，且以各植物不同之顆粒累積。經由碾磨及研磨製程，使澱粉顆粒自植物中分離。該等顆粒不溶於冷水且須將其加熱至一臨界溫度以上，以使顆粒膨脹及破裂，使聚合物溶解於溶液中。

可將澱粉改質，以於經選擇之應用中提供重要之特定特性。此包括對材料之物理或化學結構或兩者之改質。物理改質包括降低分子量，其最常藉由水解達成。該等改質材料通常稱作衍生澱粉或澱粉衍生物。

化學改質包括(但不限於)，產生氧化澱粉之反應，諸如藉由與次氯酸鹽反應；形成交聯澱粉之反應，諸如藉由使用交聯劑，諸如表氯醇、三偏磷酸鈉、異氰酸酯類或N,N-亞甲基雙丙烯醯胺；形成澱粉酯之反應，諸如藉由與乙酸或丁二酸酐反應；形成羥基烷基澱粉之反應，諸如藉由與氧化乙烯或氧化丙烯反應；形成磷酸單酯類之反應，諸如

藉由與三聚磷酸鈉反應；形成陽離子澱粉之反應，諸如藉由與二乙胺基氯乙烷、三級胺類及表氯醇或乙烯胺反應；形成二醛澱粉之反應，諸如藉由酸氧化，或澱粉黃原酸化；及其類似反應。就本發明之目的而言，涵蓋任何類型之化學改質澱粉為有用。

保留及濾水系統之又一替代性額外或第二組份為一無機材料，通常，但未必稱作礦物。此等材料包括(但不限於)黏土、碳酸鈣、滑石、二氧化鈦、矽藻土、硫酸鈣、氧化鋅及沸石。此等材料可天然發現或經由化學製程合成。另外，此等材料可經由化學或物理處理而改質；可相繼或同時對此等材料進行化學及物理處理。可研磨或沉澱碳酸鈣。

沸石為具有明確定義之結構的微孔結晶固體。其通常含有矽、鋁及氧原子。沸石可為天然、合成或改質的。

保留及濾水系統之又一替代性額外或第二組份可為水相容性之另一聚合物。就"水相容性"，吾人意謂聚合物可為水溶性或水可膨脹性或水可分散性。

使用術語水溶性指示聚合物將溶解於溶劑中，無肉眼可見之固體材料剩餘在溶劑中。當混合自由能為負時產生聚合物在溶劑中之溶解度。水相容性材料之實例包括(但不限於)，滲出物或膠狀物、萃取物、天然材料、改質天然材料或合成材料。滲出物或膠狀物之一個實例為黃耆膠。萃取物之一個實例為果膠。天然材料之一個實例為瓜爾膠。改質天然材料之一個實例為衍生纖維素，諸如甲基纖

維素。合成材料之一個實例為聚(丙烯酸)。合成聚合物可包含經選擇以提供最終聚合物之特定特性之一或多個單體。

水可膨脹性聚合物為可吸收含水溶劑且膨脹至有限程度之彼等聚合物。此膨脹行為受許多因素影響，包括(但不限於)交聯。因此，聚合物與溶劑之間的相互作用為有限的，且儘管獲得肉眼可見之均一溶液，但不能獲得均勻分子分散液。一實例為交聯聚合物，其中此項技術中用作吸附劑或超級吸附劑之丙烯酸聚合物及共聚物為特定實例。其可為水相容性及水可分散性。

水相容性材料為不溶於水但非相獨立之彼等材料。通常，此等材料具有經改質之表面，其允許此等材料保持為懸浮於水中之不連續粒子材料或可藉由添加其他材料使其可分散之不連續粒子材料。實例包括乳膠粒子、水包油乳液及分散黏土或顏料。

保留及濾水系統之又一替代性第二或額外組份可為金屬鹽類，包括(但不限於)鎂、鈣、鋇、鐵、鈷、鎳、銅、鋅、鋁及矽之鹽類。簡單鹽類由結構性排列中之正離子及負離子組成，該結構性排列導致兩種離子間之最小距離及同種電荷彼此間之最大屏蔽。取決於其組合物，所給金屬鹽可為可溶性或不溶性。含水介質之溶解度可受溫度、pH及其他材料存在之影響。較佳使用可溶性鹽。

可溶性材料可於溶液中與其他離子材料相互作用，改質該等可溶性材料於特定應用中之特性及活性。此等物質可

調節另一材料之活性，其以許多方式起作用，包括(但不限於)橋接及中和。此等物質之影響對於聚電解質可特別顯著，因為鹽離子之存在可引人注目地影響溶液中聚合物之結構及其電荷濃度。改質可溶性鹽類之實例為產生可溶性金屬矽酸鹽，如美國專利6,379,501及6,358,365中所描述。此等專利教示於含水環境中組合單價陽離子矽酸鹽及二價金屬離子以形成水溶性金屬矽酸鹽錯合物。該錯合物含有至少一種鋁化合物及至少一種水溶性矽酸鹽。該水溶性矽酸鹽可為單價陽離子矽酸鹽或水溶性金屬矽酸鹽錯合物。該水溶性金屬矽酸鹽錯合物可為單價陽離子矽酸鹽與二價金屬離子之反應產物。以 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及 $\text{SiO}_2$ 計，鋁化合物對水溶性矽酸鹽之莫耳比率為約0.1至10，較佳為約0.2至5，且更佳為約0.5至2。

用於本發明之金屬鹽類之實例包括(但不限於)，金屬矽酸鹽類、氯化鐵(II)、無水 $\text{FeCl}_3$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 及其組合。

保留及濾水系統之又一替代性額外或第二組份為環狀有機材料。此等材料之一個獨特態樣為其與其他(通常為低分子量)分子或離子形成錯合物之能力。業已將此等相互作用稱為"客體-主體"化學，其中環狀材料為主體且較小之客體分子於其在環樣"主體"內佔據之位置處形成錯合物。此等化合物之實例，亦稱作巨環狀化合物，包括(但不限於)，冠醚類、環糊精類及巨環狀抗生素類。

冠醚類為包含碳、氫及氧之乙二醇環狀寡聚物。每一氧

原子與兩個碳原子結合，產生"冠"樣環。此等分子為特定金屬元素之原子(諸如鈉及鉀)將其自身連接至環之曝露氧原子上，將其螯合。此等材料因其化學性質及環之尺寸，對於特定分子而言為高度選擇性的。

環糊精類為天然產生或可使用諸如環麥芽糊精葡萄糖基轉移酶之酶合成的環狀澱粉衍生物。天然產生之環糊精類稱作 $\alpha$ -、 $\beta$ -及 $\gamma$ -環糊精。環糊精類與其他化合物形成穩定錯合物。

巨環狀抗生素為給予一系列具有抗生素活性之環狀化合物的術語。因其結構，其與分子選擇性錯合。示範性巨環狀抗生素包括(但不限於)利福黴素(rifamycin)、萬古黴素(vancomycin)及瑞斯托菌素A(ristocetin A)。

保留及濾水系統之又一替代性額外或第二組份可為基於聚矽氧之若干材料中之一種。一個實例為矽油，此術語最初應用於聚(二甲基矽氧烷)，其為透明流體。其他類似材料包括(但不限於)聚(苯甲基聚矽氧)及聚(四甲基四苯基矽氧烷)。

保留及濾水系統之又一替代性第二組份為橋接劑，其基於諸如鋁、鈦或鋇之金屬。此等材料藉由與其他材料反應而起作用且可與多個部位相互作用以在聚合物鏈之間形成橋；橋接可經由羥基、胺基、醯胺基、羧基或硫醇基而產生。此等橋接反應用於黏度控制及表面改質。有機鈦酸酯類及鋇酸酯類係用於增大塗佈、印刷墨水及黏著劑。

鈦酸酯類及鋇酸酯類為此等材料中之一個實例，其中四

烷基酯類為最普遍的。用於有機鈦酸酯類及有機鋁酸酯類之合適烷基包括(但不限於)異丙基、丁基及乙基己基。

亦可將有機螯合劑用作橋接劑。螯合劑可包含乙醯基丙酮酸鹽、乙醯乙酸乙酯、乳酸鹽、羥乙酸鹽及三乙醇胺衍生物。示範性材料以Tyzor之商品名(DuPont, Wilmington, DE)銷售。

亦可使用碳酸鋁類，其中碳酸銨鋁為最普遍的。碳酸銨鋁在紙類工業中用作橋接劑及不溶黏料。

以紙漿之乾重計，可以每公噸纖維素紙漿多達0.5 Kg活性材料之量添加保留及濾水系統之額外或第二組份，其中聯合聚合物對額外或第二組份之比率為1：1至100：1。預期於造紙系統中可使用一個以上之額外或第二組份。

以上引用之矽質材料可視情況與其他第二或額外組份一起用作用於製造紙類及紙板類之保留及濾水助劑的額外或第三組份。矽質材料可為選自由矽基粒子、矽微凝膠、非晶矽、矽膠、陰離子矽膠、矽溶膠、矽凝膠、聚矽酸鹽類、聚矽酸及其類似物組成之群的任何材料。此等材料之特徵在於高表面積、高電荷密度及亞微粒子尺寸。

此群包括球狀非晶矽粒子之穩定膠狀分散液，此項技術中稱作矽溶膠。術語溶膠指球狀非晶形粒子之穩定膠狀分散液。矽凝膠為三維矽聚集鏈，各自包含若干非晶矽溶膠粒子，其亦可用於保留及濾水助劑系統中；該等鏈可為線性或支鏈。矽溶膠及凝膠藉由將單體矽酸聚合入環狀結構中製備，其產生聚矽酸之不連續非晶矽溶膠。此等矽溶膠

可進一步反應以產生三維凝膠網路。不同矽粒子(溶膠、凝膠等)可具有5-50 nm之總尺寸。亦可使用陰離子矽膠。

以纖維素懸浮液之乾重計，可以每公噸至少0.005 Kg之量將用作第三或額外組份之矽質材料添加至纖維素懸浮液中。矽質材料之量可高至每公噸50 Kg。較佳地，矽質材料之量為每公噸約0.05至約25 Kg。更佳地，以纖維素懸浮液之乾重計，矽質材料之量為約0.25至約5 Kg。

視情況，保留及濾水助劑系統之額外組份可為習知之絮凝劑。其可為第三或第四組份。習知絮凝劑通常為丙烯醯胺之線性陽離子或陰離子共聚物。連同鋁化合物及聯合聚合物一起添加保留及濾水系統之額外組份，以提供改良保留性及濾水性之多組份系統。

習知絮凝劑可為陰離子、陽離子或非離子聚合物。離子單體最常用於與非離子單體(諸如丙烯醯胺)製造共聚物。此等聚合物可藉由多種合成製程提供，包括(但不限於)懸浮液、分散液及反乳液聚合。對於最後之製程，亦可使用微乳液。

習知絮凝劑之共聚單體可以任何比率存在。所得共聚物可為非離子、陽離子、陰離子或兩性離子(含有陽離子及陰離子電荷)。

然而，可為本發明系統之一部分的其他額外組份為鋁源，諸如礬(硫酸鋁)、聚硫酸鋁、聚氯化鋁及水合氯化鋁。可認為此材料為系統之第三、第四或第五組份。

可向纖維素懸浮液中基本上同時添加保留及濾水系統組

份。本文中使用的術語保留及濾水系統以包含添加至造紙漿料中以提供改良之保留性及濾水性的兩種或兩種以上不同材料。例如，可在相同之階段或給料點或在不同之階段或給料點，將組份獨立添加至纖維素懸浮液中。當同時添加本發明之系統組份時，任何兩種或兩種以上之材料可作為摻合物來添加。可藉由在給料點或至給料點之饋入管線中組合該等材料來原位形成混合物。或者，本發明之系統包含材料之預成形摻合物。本發明之一替代性形式中，本發明之系統組份係相繼添加。組份之添加點之間，可存在或可不存在一剪切點。可以任何次序添加組份。

通常將本發明之系統添加至紙類製程中以影響保留性及濾水性。可將本發明之系統添加至厚原料或薄原料中，較佳為薄原料。可於一個饋入點添加該系統，或可將其分饋，以使本發明之系統同時饋入兩個或兩個以上之獨立饋入點。通常之原料添加點包括(多個)饋入點，其位於風扇式泵之前，風扇式泵之後及壓力篩之前或壓力篩之後。

本發明之聯合共聚物提供改良之保留性及濾水性特性，其優於在聚合製程中未使用引發劑之不連續多次添加而製成之類似聚合物。本發明之聯合共聚物提供保留性之至少2%之改良，保留性較佳改良至少3%，保留性更佳改良至少4%。本發明之聯合共聚物提供濾水時間之至少5%的改良，濾水時間較佳改良至少7%，且濾水時間更佳增加至少10%。

實例



實例 1(比較實例)。在裝備有一頂置式機械攪拌器、溫度計、氮充氣管及冷凝器之合適反應燒瓶中載入石蠟油之油相(139.72 g, Escaid 110油, ExxonMobil, Houston, TX), 其含有界面活性劑(10.00 g Hypermer® B246SF(Uniqema, New Castle, DE)及 5.00 g 山梨糖醇單油酸酯)。

獨立地製備水相, 其包含 50 重量% 丙烯醯胺(AAm)水溶液(129.13 g, 以總單體計為 50 莫耳%), 冰丙烯酸(66.11 g, 以總單體計為 50 莫耳%), 去離子水(106.91 g), 及 Versenex 80(Dow Chemical)螯合劑溶液(0.69 g)。以 50% NaOH 溶液將水溶液之 pH 值調節至大約 5-6。

接著將水相載入油相, 同時用均化器混合以獲得穩定之油包水乳液。接著, 以一 4 葉玻璃攪拌器混合此乳液, 同時以氮充氣 60 分鐘。在氮充氣時, 將乳液之溫度調節至  $57 \pm 1^\circ\text{C}$ 。然後, 充氣停止, 且實現一氮氣層。

藉由饋入 3 重量% AIBN 甲苯溶液引發聚合, 其對應於以總單體莫耳計之 75 ppm 的初始 AIBN 載料。反應過程中, 反乳液之溫度維持於  $57 \pm 1^\circ\text{C}$ 。初始 AIBN 載入四小時後, 經約 30 秒將 3 重量% AIBN 甲苯溶液載入反應器中, 其對應於以總單體莫耳計之 75 ppm 的第二 AIBN 載料。接著, 將批料於  $57 \pm 1^\circ\text{C}$  保持 1.5 小時, 且經 0.5 小時加熱至  $65 \pm 1^\circ\text{C}$ 。將最終 AIBN 載料經約 30 秒載入反應器中, 其為 3 重量% AIBN 甲苯溶液, 對應於以總單體莫耳計之 100 ppm 的最終 AIBN 載料。反應於載入最終引發劑之後持續大約 1 小時。接著將批料冷卻至室溫且收集產物。

除下文提供之改變，根據實例1之方法，進行實例2-4之共聚物的製備。

實例2：如實例1製備實例3，除了開始聚合、聚合半小時之後、聚合一小時之後及聚合1.5小時之後的引發劑注射液分別包含75莫耳ppm AIBN、25莫耳ppm AIBN、25莫耳ppm AIBN及25莫耳ppm AIBN之3重量%甲苯溶液。所有ppm值均以總單體計。

實例3：如實例1製備實例3，除了開始聚合、聚合一小時之後、聚合1.5小時之後及聚合四小時之後的引發劑注射液分別包含75莫耳ppm AIBN、25莫耳ppm AIBN、25莫耳ppm AIBN及25莫耳ppm AIBN之3重量%甲苯溶液。所有ppm值均以總單體計。

實例4：如實例1製備實例4，除了開始聚合、聚合一小時之後及聚合四小時之後的引發劑注射液分別包含50莫耳ppm AIBN、50莫耳ppm AIBN及50莫耳ppm AIBN之3重量%甲苯溶液。所有ppm值均以總單體計。

為評估本發明之效能，利用合成鹼性配料進行一系列濾水性測試。此配料係由硬木及軟木乾燥市售稀薄紙漿，及由水及另外材料製備。首先，獨立地精製硬木及軟木乾燥市售稀薄紙漿。接著在含水介質中，以約70重量%之硬木對約30重量%之軟木的比率組合此等紙漿。製備配料中所利用之含水介質包含達一代表性硬度之當地硬水及去離子水的混合物。以使此介質具備以 $\text{CaCO}_3$ 計之75 ppm的總鹼度及以 $\text{CaCO}_3$ 計之100 ppm的總硬度之量添加無機鹽類。

以一代表性重量百分比將沉澱之碳酸鈣(PCC)引入紙漿配料中，以提供含有80%纖維及20% PCC填充劑之最終配料。

使用動態濾水儀(Britt Jar)測定本發明之保留活性。此測試之結果證明Britt Jar細粒保留性測試藉由所保持之細粒量的大小區分保留助劑的能力。Britt Jar細粒性保留方法由以下物體組成：一葉片式瓶，一76微米篩目尺寸之篩、一背板及一篩上3.2 mm處之轉子組，用合適間隔片將其固定就位。以1000 rpm之速度使用該轉子。藉由用轉子混合配料且將不同化學組份引入配料中且允許個別組份在添加下一組份之前混合特定時間來進行保留性測試。收集已知體積之濾出液且量測該濾出液之混濁度。接著經由一較小篩目尺寸之篩第二次過濾該濾出液，用以測定通過76微米篩目尺寸之篩之細粒對纖維的百分比。

藉由在一特定混合器速度下用一機械混合器混合該配料，且將不同化學組份引入配料中且允許個別組份在添加下一組份之前混合特定時間來進行濾水性測試。特定之化學組份及劑量水平描述於資料表中。利用真空濾水性測試(VDT)來測定本發明之濾水活性。此測試之結果證明VDT藉由濾水時間之大小區分濾水助劑的能力。裝置配置類似於不同過濾參考書中描述之布赫納(Buchner)漏斗測試，例如參見Perry's Chemical Engineers' Handbook, 第7版, (McGraw-Hill, New York, 1999) 第18-78頁。

VDT由一300 ml磁性傑爾曼(Gelman)過濾漏斗、一250

ml量筒、一快速斷開器、一聚水器及一具有一真空測量計及調節器之真空泵組成。藉由首先用一真空測量計及調節器設定真空泵來進行VDT測試。藉由首先將真空設定至所要水平，通常為250 mm Hg，且將漏斗恰當置放於量筒上來進行VDT測試。其次，將250 g之0.5重量%紙類原料載入一燒杯中，且接著在由一頂置式混合器提供之攪拌下，將根據處理程式所需之添加劑(例如澱粉、礬及測試絮凝劑)添加至原料中。接著將原料傾入過濾漏斗中且打開真空泵，同時開始用一秒錶計時。濾水性功效係報導為獲得230 ml濾出液所需之時間，以秒表示。較低數量之濾水時間值代表濾水性或脫水性之較高水平，其為所要的反應。

表1說明本發明之利用。測試樣本係如下製備：向如上描述而製備之配料中，首先添加每公噸配料(乾基)5 Kg陽離子澱粉(Stalok 400, AE., Staley, Decatur, IL)，接著添加每公噸配料(乾基)2.5 Kg礬(自Delta Chemical Corporation, Baltimore, MD獲得之呈50%溶液之十八水合硫酸鋁)，且接著添加每公噸配料(乾基)0.25 Kg之PerForm PC8138(Hercules Incorporated, Wilmington, DE)，接著為本發明之材料。此等資料指示，於反應之最初90分鐘添加引發劑之額外等分試樣，產生具有未曾預料之較佳保留性及濾水性效能的產物。

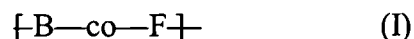
表1中，根據美國專利申請公開案2004/0143039 A1所使用之方法量測儲存模量( $G'$ )。以1.5重量%之聚合物及在6.3 Hz之頻率下量測 $G'$ 。

表 1：保留性及濾水性結果。

| 實例 | 保留性<br>0.2 Kg/MT<br>(%) | 優於實例1之<br>改良<br>(%) | 濾水時間<br>0.4 Kg/MT<br>(s) | 優於實例1之<br>改良<br>(%) | G'<br>(Pa) |
|----|-------------------------|---------------------|--------------------------|---------------------|------------|
| 1  | 76.3                    | --                  | 16.4                     | --                  | 256        |
| 2  | 79.4                    | 4.06                | 13.9                     | 15.2                | 146        |
| 3  | 79.7                    | 4.46                | 14.4                     | 12.2                | 136        |
| 4  | 80.5                    | 5.50                | 13.5                     | 17.7                | 151        |

## 十、申請專利範圍：

1. 一種製備包含下式之聯合聚合物的方法，



其中 B 為由一或多個烯系不飽和非離子單體聚合而形成之非離子聚合物片段；F 為由一或多個烯系不飽和陰離子及/或陽離子單體聚合而形成之陰離子聚合物片段、陽離子聚合物片段或陰離子聚合物片段與陽離子聚合物片段之組合；及 B：F 之莫耳百分比率為 95：5 至 5：95；

該方法為油包水乳液聚合技術，利用至少一種乳化界面活性劑，該乳化界面活性劑由至少一種二嵌段或三嵌段非離子聚合界面活性劑組成，其中該至少一種二嵌段或三嵌段界面活性劑之量對該單體之比例為至少約 3：100，及其中該油包水乳液聚合技術包含以下步驟：

(a) 製備單體之水溶液；

(b) 使該水溶液與含有界面活性劑或界面活性劑混合物之烴液體接觸以形成反乳液；

(c) 於約 2 至約小於 7 之 pH 值範圍，藉由添加引發劑之自由基聚合使該乳液中之該單體聚合，

其中該引發劑係在引發劑之初始添加後及引發劑之燃盡等分試樣添加前，以該引發劑之等分試樣多次不連續添加。

2. 如請求項 1 之方法，其中該聯合聚合物係由包含至少一個非離子單體之單體形成，該非離子單體係選自由丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、N,N-二烷基丙烯醯胺類、N-烷基

丙烯醯胺類、N-乙基甲基乙醯胺、N-乙基甲醯胺、N-乙基甲基甲醯胺、N-乙基吡咯啉酮及其混合物組成之群。

3. 如請求項2之方法，其中該聯合聚合物係由進一步包含至少一個陰離子單體之單體形成，該陰離子單體係選自由丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯磺酸鈉、2-丙烯醯胺-2-烷基磺酸類(其中該烷基含有1至6個碳原子)之游離酸或鹽及其混合物組成之群。
4. 如請求項1之方法，其中該引發劑之多次不連續添加之一或多次係在該反應完成約1%至90%時發生。
5. 如請求項1之方法，其中該引發劑之多次不連續添加之一或多次係在該反應完成約5%至60%時發生。
6. 如請求項1之方法，其中該引發劑之多次不連續添加之一或多次係在該反應完成約10%至60%時發生。
7. 如請求項1之方法，其中該陰離子單體包含丙烯酸。
8. 如請求項1之方法，其中該非離子單體包含丙烯醯胺。
9. 如請求項1之方法，其中該陰離子單體包含丙烯酸及該非離子單體包含丙烯醯胺。
10. 一種聯合聚合物，其係由請求項1至9中任一項之方法所得。
11. 一種如請求項10之聯合聚合物之用途，其係用於造紙工業中之保留及/或濾水助劑。