

公告本

發明專利說明書

97.2.28 頁

(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：96105645

D21H 21/52 (2006.01)

※申請日期：96.2.15

※IPC 分類：

D21H 17/07 (2006.01)

C07C 23/36 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

紙用柔軟劑及使用該柔軟劑製造紙的方法/SOFTENING AGENT FOR PAPER, METHOD FOR PRODUCING PAPER BY USING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日油股份有限公司 / NOF CORPORATION

代表人：(中文/英文) 大池 弘一 / OHIKE, HIROKAZU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都涉谷區惠比壽四丁目 20 番 3 號 /20-3, Ebisu 4-chome, Shibuya-ku, Tokyo 150-0013 Japan

國籍：(中文/英文) 日本/JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

姓名：(中文/英文)

- 1. 玉井 哲也 / TAMAI, TETSUYA
- 2. 淺倉 一巖 / ASAKURA, KAZUMICHI
- 3. 中村 康行 / NAKAMURA, YASUYUKI
- 4. 松藤 孝志 / MATSUFUJI, TAKASHI

國籍：(中文/英文)

- 1. 2. 3. 4. 日本/JAPAN

#### 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. 日本；2006/02/15；2006-038560
2. 日本；2006/02/22；2006-045769

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

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：**

可減少紙力之降低且賦予紙優良之柔軟性之紙用柔軟劑，係由特定之二醯胺基二胺化合物或其鹽與特定之醯胺基胺化合物或其鹽以 5/95 至 90/10 之質量比調配而成者。

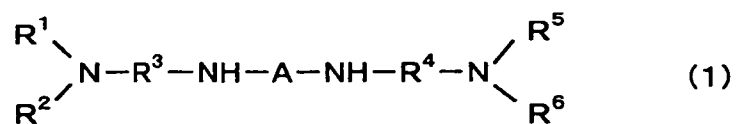
**六、英文發明摘要：**

**七、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第(無)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

**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】

本發明係關於紙用柔軟劑及使用該柔軟劑製造紙之方法。更詳細而言，係關於在不使紙力降低下，可賦予紙優良柔軟性之紙用柔軟劑及使用該柔軟劑製造紙之方法。

### 【先前技術】

近年，在製紙產業中，為使書籍等印刷物容易翻閱，正尋求具有柔和性之印刷用紙，亦即具有優良柔軟性之印刷用紙。再者，面紙(tissue paper)、廁紙(toilet paper)等衛生紙中，亦尋求使用時感覺舒服之柔軟紙。

在專利文獻 1 中，揭示包含羊毛脂或羊毛脂衍生物之紙用柔軟劑。在專利文獻 2 中，揭示以胺酯醇(urethane alcohol)或其陽離子化合物做為有效成分之紙用柔軟劑。在專利文獻 3 中揭示含有吡咯烷酮羧酸或其鹽之紙用柔軟劑。然而，此等紙用柔軟劑無法賦予紙充分之柔軟性。

在專利文獻 4 中，揭示將二長鏈烷基型四級銨鹽添加於紙漿漿液之柔軟化薄葉紙製造方法。在專利文獻 5 中，揭示包含二長鏈烷基型四級銨鹽、甘油及水或碳數 4 以下的醇之紙用柔軟劑組合物。在專利文獻 6 中，揭示包含長鏈烷基型四級銨鹽、碳數 8~24 之不飽和脂肪酸、及脂肪酸與季戊四醇之酯化物之紙用柔軟劑。然而，此等柔軟劑雖可賦予紙某種程度之柔軟性，然而會使紙力大幅地降低。

為了解決紙力降低之問題，在專利文獻 7 中，揭示

含有水溶性熱反應型胺酯樹脂(urethane resin)做為必須成分之紙之柔軟劑。在專利文獻 8 中，揭示含有聚伸烷基亞胺與環氧烷類及高級脂肪酸反應而得之化合物之紙用改質劑。然而，此等柔軟劑及紙用改質劑無法賦予紙充分之柔軟性。在專利文獻 9 中，揭示包含胺基銨鹽之紙用柔軟劑。然而，該柔軟劑無法賦予充分之紙力。

因此，尚未得到在不降低紙力下，賦予紙柔軟性之紙用柔軟劑。

[專利文獻 1]日本特開昭 53-147803 號公報

[專利文獻 2]日本特開昭 60-139897 號公報

[專利文獻 3]日本特開平 7-189170 號公報

[專利文獻 4]日本特開昭 63-165597 號公報

[專利文獻 5]日本特開平 4-100995 號公報

[專利文獻 6]日本特開平 7-189171 號公報

[專利文獻 7]日本特開平 6-257098 號公報

[專利文獻 8]日本特開 2005-82949 號公報

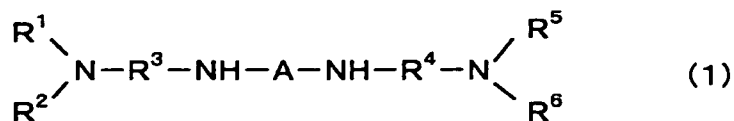
[專利文獻 9]日本特開 2001-355197 號公報

### 【發明內容】

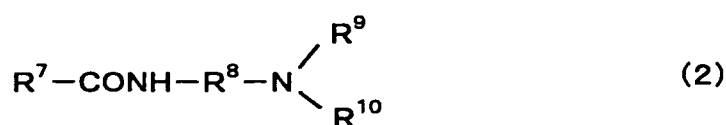
本發明之目的，為提供可將紙力之降低最小化，同時對紙賦予優良之柔軟性之紙用柔軟劑，及使用該柔軟劑製造紙之方法。

本發明人等發現含有特定二醯胺基二胺化合物或其鹽及特定醯胺基胺化合物或其鹽，且該等呈特定質量比之紙用柔軟劑可將紙力之降低最小化，同時對紙賦予優良之柔軟性，而完成本發明。特定之二醯胺基二胺化合物或其鹽係以通式(1)表示，其中鏈部分 A 為碳數 4~12

之二羧酸之殘基， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$ 及 $R^6$ 為碳數1~4之烷基， $R^3$ 及 $R^4$ 為碳數2~4之伸烷基。



特定之醯胺基胺化合物或其鹽係以通式(2)表示，其中 $R^7CO$ 為碳數10~24之醯基， $R^8$ 為碳數2~4之伸烷基， $R^9$ 及 $R^{10}$ 為碳數1~4之烷基。



再者，二胺醯基二胺成分/醯胺基胺成分之質量比為5/95~90/10。

本發明之製造紙之方法，其特徵為相對於紙漿100質量份，添加0.06~8質量份之上述紙用柔軟劑。

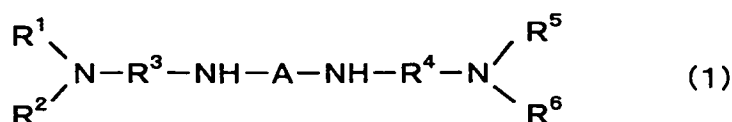
### 【實施方式】

#### [實施本發明之最佳形態]

本發明之紙用柔軟劑，包含二醯胺基二胺化合物(DA)或其鹽(以下稱為二醯胺基二胺成分)，及醯胺基胺化合物(AA)或其鹽(以下稱為醯胺基胺成分)。以下，對於各成分、紙用柔軟劑及使用該柔軟劑製造紙之方法加以說明。

以下說明二醯胺基胺化合物(DA)。

二醯胺基胺化合物(DA)係以下述通式(1)表示。



其中，鏈部分A為碳數4~12之二羧酸之殘基。 $R^1$ 、

$R^2$ 、 $R^5$  及  $R^6$  各為碳數 1~4 之烷基， $R^3$  及  $R^4$  各為碳數 2~4 之伸烷基。

上述二羧酸可為例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十二烷二酸、馬來酸、富馬酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸及對苯二甲酸。其中，以碳數 6~10 之二羧酸為較佳。碳數超過 12 時，含有此種二醯胺基二胺化合物之紙用柔軟劑雖可對紙賦予柔軟性，然而得到之二醯胺基二胺化合物之熔點變高，有操作變得困難之情形。

通式(1)中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$  及  $R^6$  可為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基等。其中，以甲基及乙基為較佳。碳數超過 4 時，含有此種二醯胺基二胺化合物之紙用柔軟劑雖可賦予紙柔軟性，然而得到之二醯胺基二胺化合物之熔點變高，有操作變得困難之情形。

通式(1)中， $R^3$  及  $R^4$  可為伸乙基、伸丙基、伸丁基等。其中，以伸丙基為較佳。

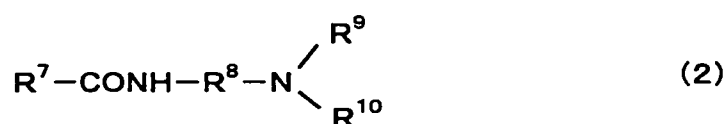
上述二醯胺基二胺化合物(DA)係使二烷基胺基伸烷基胺與上述二羧酸反應而得到。該反應可藉由通常之縮合反應進行。

上述二醯胺基二胺化合物(DA)可以原樣添加於紙用柔軟劑中，亦可用無機酸或有機酸中和形成鹽後添加於紙用柔軟劑中。中和可使二醯胺基二胺化合物與紙用柔軟劑之操作變得容易，因而較佳。關於酸，可列舉例如：鹽酸、硫酸、碳酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、羥乙酸、乳酸、葡萄糖酸、水楊酸、羥基顯草酸、天冬胺酸、麩胺酸、牛磺酸(taurin)、胺基磺酸等。其中，以甲酸、乙酸、羥乙酸、乳酸及葡萄糖酸為較佳。

此等酸之使用量，雖可隨使用紙用柔軟劑之條件而適宜設定，然而以相當於二醯胺基二胺化合物(DA)之胺價之當量為較佳。

以下說明醯胺基胺化合物(AA)。

本發明中，醯胺基胺化合物(AA)具有賦予紙體積感(volume feeling)之機能。本發明所使用之醯胺基胺化合物(AA)以下述通式(2)表示。



其中， $R^7\text{CO}$  為碳數 10~24 之醯基， $R^8$  為碳數 2~4 之伸烷基，且  $R^9$  及  $R^{10}$  各為碳數 1~4 之烷基。

通式(2)中， $R^7\text{CO}$  為來自碳數 10~24 之羧酸之醯基，關於此等羧酸，可列舉例如：癸酸、月桂酸、烏藥酸(linderic acid)、肉荳蔻酸、肉荳蔻烯酸(myristoleic acid)、棕櫚酸、棕櫚烯酸(palmitoleic acid)、硬脂酸、異硬脂酸、油酸、亞麻油酸、次亞麻油酸、反油酸(elaidic acid)、花生酸(arachidic acid)、二十碳烯酸(eicosenic acid)、二十二酸(behenic acid)、芥子酸(erucic acid)、二十四酸(lignoceric acid)、鯊油酸(seracholeic acid)等。此等羧酸可單獨使用，亦可將 2 種以上併用。

通式(2)中， $R^8$  可為伸乙基、伸丙基、伸丁基等。其中，以伸丙基為較佳。

通式(2)中， $R^9$  及  $R^{10}$  可為甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基等。其中，以甲基及乙基為較佳，以乙基為特佳。

上述醯胺基胺化合物(AA)係使二烷基胺基伸烷基胺與上述羧酸反應而得到。該反應可藉由通常之縮合反

應進行。

上述醯胺基胺化合物(AA)可以原樣添加於紙用柔軟劑中，亦可用無機酸或有機酸中和形成鹽後添加於紙用柔軟劑中。中和可使醯胺基胺化合物與紙用柔軟劑之操作變得容易，因而較佳。關於酸，可使用上述二醯胺基二胺化合物(DA)之中和所使用之酸。此等酸之使用量，雖可隨使用紙用柔軟劑之條件而適宜設定，然而以相當於醯胺基胺化合物(AA)之胺價之當量為較佳。

以下說明紙用柔軟劑。

本發明之紙用柔軟劑包含上述二醯胺基二胺成分(DA 成分)及上述醯胺基胺成分(AA 成分)。

本發明之紙用柔軟劑中，DA 成分與 AA 成分之質量比以 5/95~90/10 為較佳。DA 成分與 AA 成分之質量比為 5/95~90/10 之柔軟劑，可減少紙力降低，同時賦予紙充分之柔軟性。於此範圍中，為了賦予紙更高之柔軟性，以將 DA 成分與 AA 成分之質量比調整至 10/90~35/65 之範圍為較佳；為了進一步減少紙力之降低，以將 DA 成分與 AA 成分之質量比調整至 50/50~85/15 之範圍為較佳。

以下再說明本發明之紙之製造方法。

本發明之紙之製造方法，其特徵為在紙之製造中使用上述紙用柔軟劑。紙用柔軟劑，相對於紙漿 100 質量份而言，係以 DA 成分與 AA 成分之合計量成為 0.06~8 質量份之方式添加，其中以成為 0.1~4 質量份之方式添加為較佳。DA 成分與 AA 成分之合計未達 0.06 質量份時，有柔軟性之提高效果較小之情形。DA 成分與 AA 成分之合計超過 8 質量份時，非但無法得到合於紙用柔

軟劑之使用量之柔軟性提高效果，反倒使紙之成本增高，在經濟上變得不利。

上述紙漿(原料紙漿)可使用例如化學紙漿(針葉樹或闊葉樹之漂白或未漂白之牛皮紙漿等)、機械紙漿(高級紙漿(grand pulp)、預熱機械紙漿(thermo-mechanical pulp)、化學預熱機械紙漿(chemithermo-mechanical pulp)等)、脫墨紙漿(新聞、雜誌古紙等)等。該等可單獨使用，或者亦可混合使用。

本發明之紙用柔軟劑可被用於造紙之各個步驟中。亦即，紙用柔軟劑可被添加於抄紙步驟之任何階段之抄紙系統中(內部添加法)。紙用柔軟劑亦可被施加於抄紙步驟所得之紙漿板(pulp sheet)之表面(外部添加法)。例如，可以使用在抄紙過程之混合罐(mixing chest)、機械罐(mechanical chest)、種箱等步驟中將紙用柔軟劑添加於紙漿漿液之內部添加法，或者採用將紙用柔軟劑塗布於抄紙所得之紙漿板之表面之膠壓機(size press)、閘輥(gate roll)、噴霧器等之外部添加法。

尤其，以採用內部添加法為較佳。例如，藉由將上述紙用柔軟劑添加於含有紙漿及水之混合物(例如紙漿漿液)中，依照通常之方法進行抄造，可得到紙。

在本發明之紙之製造方法中，可使用一般紙之抄造所使用之長網抄紙機、雙網抄紙機(twin-wire)、洋基式(Yankee)抄紙機等抄紙機。

以下說明本發明之實施例、參考例及比較例。然而本發明並不以此等實施例為限。

## 二醯胺基二胺化合物 DA-1 之合成

在具備攪拌機、冷卻管、溫度計及氮氣導入管之 500mL 容量之四口燒瓶中，添加胺(二甲基胺基丙基胺)204.4g (2 莫耳)及己二酸 146.1g (1 莫耳)。繼而，在氮氣蒙氣下攪拌，同時升溫至 180~190°C，將生成之水排除至系統外，同時進行 15 小時反應，得到胺價為 342 之二醯胺基二胺化合物 DA-1。參照表 1。

#### 二醯胺基二胺化合物 DA-2~DA-4 之合成

除使用表 1 記載之胺(2 莫耳)及二羧酸(1 莫耳)以外，以與合成例 1.1 同樣之程序，分別得到二醯胺基二胺化合物 DA-2~DA-4。

#### 比較用二醯胺基二胺化合物 DA'-1 之合成

除使用表 1 記載之胺(2 莫耳)及二羧酸(1 莫耳)以外，以與合成例 1.1 同樣之程序，得到比較用二醯胺基二胺化合物 DA'-1。

[表 1]

二醯胺基二胺 化合物	原料		鏈部分 A	R1, R2	R3	R4	R5, R6	胺價
	胺	二羧酸						
DA-1	二甲基胺基丙基胺	己二酸	己二酸殘基	甲基	伸丙基	伸丙基	甲基	342
DA-2	二乙基胺基乙基胺	癸二酸	癸二酸殘基	乙基	伸乙基	伸乙基	乙基	276
DA-3	二乙基胺基丙基胺	琥珀酸	琥珀酸殘基	乙基	伸丙基	伸丙基	乙基	325
DA-4	二甲基胺基乙基胺	十二烷二酸	十二烷二酸殘基	甲基	伸乙基	伸乙基	甲基	298
比較用 DA'-1	二伸乙基三胺	癸二酸	癸二酸殘基	-	-	-	-	144

#### 醯胺基胺化合物 AA-1 之合成

在具備攪拌機、冷卻管、溫度計及氮氣導入管之 500mL 容量之四口燒瓶中，添加表 2 所記載之胺(二乙基胺基乙基胺)104.4g (0.9 莫耳)及羧酸(硬脂酸)258.7g (0.9

莫耳)。繼而，在氮氣蒙氣下攪拌，同時升溫至 120~130°C，將生成之水排除至系統外，同時進行 15 小時反應，得到胺價為 151 之醯胺基胺化合物 AA-1。

### 醯胺基胺化合物 AA-2~AA-4 之合成

除使用表 2 所記載之胺(0.9 莫耳)及羧酸(0.9 莫耳)以外，以與合成例 2.1 同樣之程序，分別得到醯胺基胺化合物 AA-2~AA-4。

[表 2]

醯胺基胺化合物	原料		R7CO	R8	R9	R10	胺鹽
	胺	羧酸					
AA-1	二乙基胺基乙基胺	硬脂酸	來自硬脂酸	伸乙基	乙基	乙基	151
AA-2	二甲基胺基丙基胺	混合脂肪酸	來自混合脂肪酸	伸丙基	甲基	甲基	153
AA-3	二乙基胺基丙基胺	油酸	來自油酸	伸丙基	乙基	乙基	144
AA-4	二乙基胺基丙基胺	異硬脂酸	來自異硬脂酸	伸丙基	乙基	乙基	157

(\*)混合脂肪酸=硬脂酸 65 質量%+棕櫚酸 35 質量%

### (參考例 1)

#### 紙用柔軟劑之調製

在 200mL 之燒杯中，添加 157.8g 之離子交換水、0.6g 之乙酸(相對於二醯胺基二胺化合物 DA-1 之胺價，為 1 當量)及 1.6g 之二醯胺基二胺化合物 DA-1，並於 70°C 攪拌 30 分鐘，以調製參考例 1 之紙用柔軟劑之分散液。參考例 1 之紙用柔軟劑之分散液含有二醯胺基二胺化合物 DA-1 之鹽 1.4 質量%。

#### 手抄紙片之製備

將游離度(freeness)為 400mL 之 LBKP(闊葉樹漂白紙漿)使用解離機(日本熊谷理研股份有限公司製)解離，調製含有 1 質量%紙漿之紙漿漿液。將該紙漿漿液 400g(紙漿量 4g)加入 500mL 容量之燒杯中，並添加參考

例 1 之紙用柔軟劑之分散液 4g(相對於紙漿 100 質量份而言，二醯胺基二胺化合物 DA-1 之量為 1.4 質量份)。繼而，藉由直徑 4.5cm 之渦輪葉片，以 250rpm 攪拌 1 分鐘。攪拌後，使用 105g 之紙漿漿液，藉由 TAPPI 標準紙板機(standard sheet machine)(日本安田精機股份有限公司製)進行抄紙。抄紙後，使用油壓機(日本安田精機股份有限公司製)，以 0.35Mpa 進行 5 分鐘之壓製，並藉由滾筒式乾燥機(日本安田精機股份有限公司製)於 105°C 乾燥 2 分鐘，製造基重約 50g/m<sup>2</sup> 之手抄紙片 3 片。再將該手抄紙片保存於溫度 23°C，溼度 50% 之恆溫恆溼室中 17 小時，進行調溼。

關於得到之手抄紙片，評價其(1)柔軟性(彎曲剛度)、(2)體積感及(3)紙力。

#### (1)柔軟性(彎曲剛度)之評價

使用純彎曲試驗機(KES-FB2，Katotec 股份有限公司製)，針對縱方向及橫方向分別測定 3 片手抄紙片之直徑 155mm 部分之彎曲剛度，並求取其平均值。將得到之平均值依照以下之基準進行評價。將結果示於表 3 中。

#### (評價基準)

彎曲剛度未達  $4.41 \times 10^{-5} \text{N} \cdot \text{m}^2/\text{m}$ ：柔軟性良好(○)

彎曲剛度為  $4.41 \times 10^{-5} \text{N} \cdot \text{m}^2/\text{m}$  以上：柔軟性不足(×)

#### (2)體積感(volume feeling)之評價

依照 JIS P8124 測定手抄紙片之基重。再者，使用 JIS 式紙壓測定機 MEI-10(星辰(Citizen)鐘錶股份有限公司製)，針對手抄紙片每 1 片 10 點測定厚度，並以 10 點之厚度平均做為手抄紙片之厚度。使用得到之基重及厚度之測定值，從以下公式求取片容量(sheet volume)。

繼而，以同樣之程序求取未使用紙用柔軟劑之手抄紙片(比較例 1)之片容量  $V_0$ 。使用  $V$  及  $V_0$ ，並從以下公式計算比容積，求取 3 片之平均，並依據以下之基準進行評價。將結果示於表 3 中。

$$\text{片容量 } V(\text{cm}^3/\text{g}) = \text{厚度}(\mu\text{m}) / \text{基重}(\text{g}/\text{m}^2)$$

$$\text{比容量}(\%) = V/V_0 \times 100$$

(評價基準)

比容量為 105% 以上：體積感非常良好(◎)

比容量為 100% 以上且未達 105%：體積感良好(○)

比容量未達 100%：體積感不足(×)

(3) 紙力之評價

將手抄紙片裁切成  $15 \times 120 \text{mm}$ ，並使用抗拉壓縮試驗機 SV-201-0-SH(金田製作所股份有限公司製)，測定將紙拉離時之抗拉強度。再者，依據 JIS P8113，從下列公式求取斷裂長度，並依據以下基準進行評價。將結果示於表 3 中。

$$\text{斷裂長度}(\text{km}) = \frac{\text{抗拉強度}(\text{N}) \times 1000}{9.81 \times \text{試驗片寬}(\text{mm}) \times \text{試驗片基重}(\text{g}/\text{m}^2)}$$

$$9.81 \times \text{試驗片寬}(\text{mm}) \times \text{試驗片基重}(\text{g}/\text{m}^2)$$

(評價基準)

斷裂長度為 4.3km 以上：紙力之降低極少，紙力充分(○)

斷裂長度未達 4.3km：紙力之降低顯著，紙力不足(×)

(參考例 2~4)

使用表 3 記載之二醯胺基二胺化合物(DA)及酸(相對於二醯胺基胺化合物(DA)之胺價，為 1 當量)，依照與參考例 1 同樣之程序，得到參考例 2~4 之紙用柔軟劑之分散液。參考例 2~4 之紙用柔軟劑之分散液中所含之二

醯胺基二胺化合物(DA)之鹽之量如表 3 所示。使用參考例 2~4 之紙用柔軟劑之分散液，依照與參考例 1 同樣之程序，製造手抄紙片，並進行得到之手抄紙片之評價。將結果示於表 3 中。

(實施例 1)

在 200mL 之燒杯中添加 157.9g 之離子交換水、0.5g 之乙酸(相對於二醯胺基二胺化合物 DA-1 與醯胺基胺化合物 AA-1 之總胺價，為 1 當量)、1.3g 之二醯胺基二胺化合物 DA-1 及 0.3g 之醯胺基胺化合物 AA-1(二醯胺基二胺化合物 DA-1 之鹽與醯胺基胺化合物 AA-1 之鹽之質量比為 85/15)，於 70°C 攪拌 30 分鐘，調製實施例 1 之紙用柔軟劑之分散液。實施例 1 之紙用柔軟劑之分散液中含有二醯胺基二胺化合物 DA-1 之鹽 1.1 質量%。使用實施例 1 之紙用柔軟劑之分散液，依照與參考例 1 同樣之程序製造手抄紙片，並評價得到之手抄紙片。將結果示於表 3 中。

(實施例 2~4)

以表 3 記載之質量比及種類加入二醯胺基二胺化合物(DA)及醯胺基胺化合物(AA)，再添加酸(相對於二醯胺基二胺化合物(DA)及醯胺基胺化合物(AA)之總胺價，為 1 當量)，以與參考例 1 同樣之程序，得到實施例 2~7 之紙用柔軟劑之分散液。實施例 2~7 之紙用柔軟劑之分散液中二醯胺基二胺化合物(DA)之鹽之含量如表 3 所示。使用實施例 2~7 之紙用柔軟劑之分散液，並以與參考例 1 同樣之程序，製造手抄紙片，並評價得到之手抄紙片。將結果示於表 3 中。

除變更醯胺基胺化合物(AA)及二醯胺基二胺化合

物(DA)之種類及質量比以外，以與參考例 1 同樣之程序製造手抄紙片，並評價得到之手抄紙片。將結果示於表 3 中。

(比較例 1)

在參考例 1 中，除未添加紙用柔軟劑以外，依照與參考例 1 同樣之程序製造手抄紙片，並評價得到之手抄紙片。將結果示於表 3 中。

(比較例 2)

除使用二硬脂基二甲基銨氯化物之 1 質量%水溶液做為紙用柔軟劑以外，依照與參考例 1 同樣之程序製造手抄紙片，並評價得到之手抄紙片。將結果示於表 3 中。

(比較例 3)

除使用伸乙基貳硬脂醯胺之 1 質量%乙醇溶液做為紙用柔軟劑以外，依照與參考例 1 同樣之程序製造手抄紙片，並評價得到之手抄紙片。將結果示於表 3 中。

(比較例 4)

除使用比較用之二醯胺基二胺化合物 DA'-1 以外，依照與參考例 1 同樣之程序製造手抄紙片，並評價得到之手抄紙片。將結果示於表 3 中。

如表 3 所示，在實施例 1~7 中，可得到紙力之降低少，具有優良柔軟性之手抄紙片(紙)。亦可賦予該手抄紙片(紙)良好之體積感。

與此相對地，在比較例 1 中由於未使用紙用柔軟劑，無法得到柔軟性優良之紙。在比較例 2 中由於使用二硬脂基二甲基銨氯化物，無法得到具有充分紙力之紙。在比較例 3 中由於使用與本發明所使用之二醯胺基二胺化合物(DA)不同之二醯胺化合物(伸乙基貳硬脂醯

胺)，因此得到缺乏柔軟性之紙。在比較例 4 中由於使用包含二伸乙基三胺及癸二酸之醯胺基胺化合物之鹽，因此得到缺乏柔軟性之紙。醯胺基胺化合物(AA)與二醯胺基二胺化合物(DA)之質量比在 5/95~90/10 之範圍外之參考例 5，與實施例 1~7 相比，體積感方面較差。

[表 3]

	紙用柔軟劑之分散液				柔軟性		體積感			紙力		綜合 評價	
	二醃胺基二 胺化合物 (DA)	醃胺基胺 化合物 (AA)	質 量 比 (DA/AA)	酸	DA 之鹽 之含量 (%)	DA 與 AA 之鹽之合 計含量(%)	彎曲剛度 ( $\times 10^{-5} \text{N} \cdot \text{m}^2/\text{m}$ )	評價	容 量 ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	比 容 量 (%)	評價		斷裂長度 (km)
參考例 1	DA-1	-	100/0	乙酸	1.4	1.4	4.25	○	1.55	101.3	○	5.2	○
參考例 2	DA-2	-	100/0	乙酸	1.3	1.3	4.26	○	1.56	102.0	○	5.3	○
參考例 3	DA-3	-	100/0	甲酸	1.3	1.3	4.29	○	1.58	103.3	○	5.4	○
參考例 4	DA-4	-	100/0	乙酸	1.3	1.3	4.28	○	1.55	101.3	○	5.3	○
參考例 5	DA-1	AA-2	98/2	乙酸	1.3	1.4	4.24	○	1.56	102.0	○	5.2	○
實施例 1	DA-1	AA-1	85/15	乙酸	1.1	1.3	4.23	○	1.65	107.8	◎	4.9	◎
實施例 2	DA-2	AA-2	65/35	乙酸	0.8	1.2	4.23	○	1.68	109.8	◎	4.7	◎
實施例 3	DA-1	AA-3	55/45	甲酸	0.7	1.2	4.22	○	1.68	109.8	◎	4.7	◎
實施例 4	DA-2	AA-4	75/25	乙酸	1.0	1.3	4.20	○	1.67	109.2	◎	4.9	◎
實施例 5	DA-3	AA-2	70/30	乙酸	0.9	1.3	4.23	○	1.68	109.8	◎	4.7	◎
實施例 6	DA-4	AA-3	60/40	乙酸	0.8	1.2	4.23	○	1.70	111.1	◎	4.7	◎
實施例 7	DA-1	AA-4	45/55	乙酸	0.6	1.3	4.18	○	1.69	110.5	◎	4.4	◎
比較例 1	無				-	-	4.52	×	1.53	100.0	○	4.9	○
比較例 2	二硬脂基二甲基銨氯化物				-	-	4.38	○	1.57	102.6	○	3.2	×
比較例 3	伸乙基貳硬脂醃胺				-	-	4.51	×	1.53	100.0	○	4.8	○
比較例 4	DA'-1	-	100/0	乙酸	-	-	4.54	×	1.51	98.7	×	5.0	○

### 二醯胺基二胺化合物 DA-5 之合成

在具備攪拌機、冷卻管、溫度計及氮氣導入管之 500mL 容量之四口燒瓶中，添加表 4 記載之己二酸 146.1g (1 莫耳)及胺(二乙基胺基丙基胺)260.0g (2 莫耳)。繼而，在氮氣蒙氣下攪拌，同時升溫至 120~130°C，並將生成之水排除至系統外，如此進行反應 15 小時，得到胺價為 299 之二醯胺基二胺化合物 DA-5。

### 二醯胺基二胺化合物 DA-6 及 DA-7 之合成

除使用表 4 記載之二羧酸(1 莫耳)及胺(2 莫耳)以外，以與合成例 1.5 同樣之程序，分別得到二醯胺基二胺化合物 DA-6 及 DA-7。

[表 4]

二醯胺基二胺 化合物	原料		鏈部分 A	R1, R2	R3	R4	R5, R6	胺價
	胺	二羧酸						
DA-5	二乙基胺基丙基胺	己二酸	己二酸殘基	乙基	伸丙基	伸丙基	乙基	299
DA-6	二乙基胺基乙基胺	辛二酸	辛二酸殘基	乙基	伸乙基	伸乙基	乙基	287
DA-7	二乙基胺基丙基胺	癸二酸	癸二酸殘基	甲基	伸丙基	伸丙基	甲基	291

### 醯胺基胺化合物 AA-5 之合成

在具備攪拌機、冷卻管、溫度計及氮氣導入管之 500mL 容量之四口燒瓶中，添加表 5 記載之羧酸(油酸)252.0g (0.9 莫耳)及胺(二甲基胺基丙基胺)91.8g (0.9 莫耳)。繼而，在氮氣蒙氣下攪拌，同時升溫至 120~130°C，並將生成之水排除至系統外，如此進行反應 15 小時，得到胺價為 149 之醯胺基胺化合物 AA-5。

### 醯胺基胺化合物 AA-6~AA-9 之合成

除使用表 5 記載之羧酸(0.9 莫耳)及胺(0.9 莫耳)以

外，以與合成例 2.5 同樣之程序，分別得到醃胺基胺化合物 AA-6~AA-9。

比較用醃胺基胺化合物 AA'-1 之合成

除使用表 5 記載之羧酸(0.9 莫耳)及胺(0.9 莫耳)以外，以與合成例 2.5 同樣之程序，得到比較用醃胺基胺化合物 AA'-1。

[表 5]

醃胺基胺化合物	原料		R7CO	R8	R9	R10	胺鹽
	胺	羧酸					
AA-5	二甲基胺基丙基胺	油酸	來自油酸	伸丙基	甲基	甲基	149
AA-6	二乙基胺基丙基胺	硬脂酸	來自硬脂酸	伸丙基	乙基	乙基	138
AA-7	二甲基胺基乙基胺	肉荳蔻酸	來自肉荳蔻酸	伸乙基	甲基	甲基	182
AA-8	二乙基胺基丙基胺	混合脂肪酸 (*)	來自混合脂肪酸	伸丙基	乙基	乙基	148
AA-9	二甲基胺基乙基胺	芥子酸	來自芥子酸	伸乙基	甲基	甲基	133
比較用 AA'-1	二乙基胺基丙基胺	2-乙基己酸	來自 2-乙基己酸	伸丙基	乙基	乙基	377

(\*)混合脂肪酸=肉荳蔻酸 2 質量%+棕櫚酸 31 質量%+硬脂酸 66 質量%+花生酸 1 質量%

(參考例 6)

紙用柔軟劑之調製

在 200mL 之燒杯中，添加 158.1g 之離子交換水、0.3g 之乙酸(相對於醃胺基胺化合物 AA-5 之胺價，為 1 當量)、及 1.6g 之醃胺基胺化合物 AA-5，並於 70°C 攪拌 30 分鐘，調製參考例 6 之紙用柔軟劑之分散液。參考例 6 之紙用柔軟劑之分散液含有醃胺基胺化合物 AA-5 之鹽 1.2 質量%。

手抄紙片之製備

將游離度(freeness)為 450mL 之 LBKP(闊葉樹漂白紙漿)使用解離機(日本熊谷理研股份有限公司製)解離，調製含有 1 質量%紙漿之紙漿漿液。將該紙漿漿液

400g(紙漿量 4g)加入 500mL 容量之燒杯中，並添加參考例 6 之紙用柔軟劑之分散液 2g(相對於紙漿 100 質量份而言，醯胺基胺化合物 AA-5 之鹽之量為 0.6 質量份)。繼而，藉由直徑 4.5cm 之渦輪葉片，以 250rpm 攪拌 1 分鐘。攪拌後，使用 105g 之紙漿漿液，藉由 TAPPI 標準紙板機(standard sheet machine)(日本安田精機股份有限公司製)進行抄紙。抄紙後，使用油壓機(日本安田精機股份有限公司製)以 0.35Mpa 進行 5 分鐘之壓製，並藉由滾筒式乾燥機(日本安田精機股份有限公司製)於 105°C 乾燥 2 分鐘，製造基重約 60g/m<sup>2</sup> 之手抄紙片 3 片。再將該手抄紙片保存於溫度 23°C，溼度 50% 之恆溫恆溼室中 17 小時，進行調溼。

對於得到之手抄紙片，評價其(1)彎曲柔軟性(彎曲剛度)及(2)抗拉強度。

#### (1)彎曲柔軟性之評價(彎曲剛度)

使用純彎曲試驗機(KES-FB2, Katotec 股份有限公司製)，針對縱方向及橫方向分別測定 3 片手抄紙片之直徑 155mm 部分之彎曲剛度，並求取其平均值。將得到之平均值依照以下之基準進行評價。將結果示於表 6 中。

#### (評價基準)

彎曲剛度未達  $5.68 \times 10^{-5} \text{N} \cdot \text{m}^2/\text{m}$ ：柔軟性良好(○)

彎曲剛度為  $5.68 \times 10^{-5} \text{N} \cdot \text{m}^2/\text{m}$  以上：柔軟性不足(×)

#### (2)抗拉強度之評價

從每 1 片手抄紙片裁切 120×15mm 之試驗片各 3 片，使用抗拉壓縮試驗機 SV-201-0-SH(今田製作所股份有限公司製)，測定將紙拉離時之抗拉強度。再者，如以上方式，依照 JIS P8113 計算斷裂長度，並求取 3 片之

平均值。繼而，以同樣之程序求取未添加紙用柔軟劑製成之手抄紙片(比較例 5)之斷裂長度。再者，依據以下之基準評價添加紙用柔軟劑所得到之手抄紙片之斷裂長度與比較例 5 之手抄紙片之斷裂長度之比例(與比較例 5 之比)。將結果示於表 6 中。

(評價基準)

與比較例 5 之比為 90%以上：紙力之降低極少，抗拉強度非常良好(◎)

與比較例 5 之比為 80%以上且未達 90%：紙力之降低少，抗拉強度良好(○)

與比較例 5 之比未達 80%：紙力之降低顯著，抗拉強度不足(×)

(參考例 7~11)

使用表 6 記載之醯胺基胺化合物(AA)及酸(相對於醯胺基胺化合物(AA)之胺價，為 1 當量)，依照與參考例 6 同樣之程序，得到參考例 7~11 之紙用柔軟劑之分散液。參考例 7~11 之紙用柔軟劑之分散液中所含之醯胺基胺化合物(AA)之鹽之量示於表 6 中。繼而，依照與參考例 6 同樣之程序製造手抄紙片，並評價得到之手抄紙片。將結果示於表 6 中。

(實施例 8)

在 200mL 之燒杯中添加 158.2g 之離子交換水、0.3g 之乙酸(相對於醯胺基胺化合物 AA-5 與二醯胺基二胺化合物 DA-5 之總胺價，為 1 當量)、1.4g 之醯胺基胺化合物 AA-5 及 0.1g 之二醯胺基二胺化合物 DA-5(醯胺基胺化合物 AA-5 與二醯胺基二胺化合物 DA-5 之質量比為 90/10)，於 70°C 攪拌 30 分鐘，調製實施例 8 之紙用柔軟

劑之分散液。該紙用柔軟劑之分散液中含有醯胺基胺化合物 AA-5 之鹽 1.1 質量%。繼而，使用實施例 8 之紙用柔軟劑之分散液，依照與參考例 6 同樣之程序製造手抄紙片，並評價得到之手抄紙片。將結果示於表 6 中。

(實施例 9~13)

以表 6 記載之質量比添加醯胺基胺化合物(AA)及二醯胺基二胺化合物(DA)，再添加酸(相對於醯胺基胺化合物(AA)與二醯胺基二胺化合物(DA)之總胺價，為 1 當量)，以與參考例 6 同樣之程序得到實施例 9~13 之紙用柔軟劑之分散液。將實施例 9~13 之紙用柔軟劑之分散液所含之醯胺基胺化合物(AA)之鹽之量示於表 6 中。繼而，使用實施例 9~13 之紙用柔軟劑之分散液，依照與參考例 6 同樣之程序製造手抄紙片，並評價得到之手抄紙片。將結果示於表 6 中。

(比較例 5)

除未添加紙用柔軟劑以外，依照與參考例 6 同樣之程序製造手抄紙片，並評價得到之手抄紙片。將結果示於表 6 中。

(比較例 6)

除使用硬脂醯胺之 1 質量%乙醇溶液做為紙用柔軟劑以外，依照與參考例 6 同樣之程序製造手抄紙片，並評價得到之手抄紙片。將結果示於表 6 中。

(比較例 7)

除使用比較用之醯胺基胺化合物 AA'-1 做為紙用柔軟劑以外，依照與參考例 6 同樣之程序製造手抄紙片，並評價得到之手抄紙片。將結果示於表 6 中。

(比較例 8)

除使用經乙酸中和之二伸乙基三胺貳硬脂醯胺做為紙用柔軟劑以外，依照與參考例 6 同樣之程序製造手抄紙片，並評價得到之手抄紙片。將結果示於表 6 中。

如表 6 所示，可知使用參考例 6~11 之紙用柔軟劑時，任何紙(手抄紙片)均具有優良之彎曲柔軟性。再者，使用實施例 8~13 之紙用柔軟劑時，可得到具有優良之彎曲柔軟性且可抑制抗拉強度降低之手抄紙片。

與此相對地，比較例 5 中由於未使用紙用柔軟劑，得到缺乏彎曲柔軟性之紙。比較例 6 中由於使用與本發明之紙用柔軟劑不同之硬脂醯胺做為紙用柔軟劑，得到缺乏彎曲柔軟性之紙。比較例 7 中由於使用與本發明之紙用柔軟劑不同之  $R^7CO$  之碳數未達 10(2-乙基己酸(碳數 8))之醯胺基胺化合物之鹽做為紙用柔軟劑，得到缺乏彎曲柔軟性之紙。比較例 8 中由於使用與本發明之紙用柔軟劑不同之二伸乙基三胺貳硬脂醯胺做為紙用柔軟劑，雖然彎曲柔軟性方面良好，然而抗拉強度大幅降低。醯胺基胺化合物(AA)與二醯胺基二胺化合物(DA)之質量比在 5/95~90/10 之範圍外之參考例 11，雖然彎曲柔軟性方面良好，然而與實施例 8~13 相比，紙之抗拉強度稍差。

[表 6]

	紙用柔軟劑之分散液										彎曲之柔軟性			抗拉強度			綜合評價
	二醯胺基二胺 化合物 (DA)	醯胺基胺化 合物(AA)	醯胺基胺化 物(AA)	質量比 (DA/AA)	酸	AA 之鹽 之含量 (%)	DA 與 AA 之 鹽之合計含 量(%)	彎曲剛度 ( $\times 10^{-5} \text{N} \cdot \text{m}^2/\text{m}$ )	評價	斷裂長度 (km)	與比較例 5 之比 (%)	評價	綜合評價				
														DA	AA	DA	
參考例 6	-	AA-5	乙酸	0/100	乙酸	1.2	1.2	5.19	○	3.8	82.5	○	○				
參考例 7		AA-6	乙酸	0/100	乙酸	1.1	1.1	5.23	○	3.9	84.8	○	○				
參考例 8		AA-7	乙酸	0/100	乙酸	1.2	1.2	5.31	○	3.9	84.8	○	○				
參考例 9	-	AA-8	乙酸	0/100	乙酸	1.2	1.2	5.24	○	3.8	82.6	○	○				
參考例 10	-	AA-9	甲酸	0/100	甲酸	1.1	1.1	5.29	○	3.8	82.6	○	○				
參考例 11	DA-7	AA-6	乙酸	1/99	乙酸	1.1	1.1	5.22	○	4.0	87.0	○	○				
實施例 8	DA-5	AA-5	乙酸	10/90	乙酸	1.1	1.2	5.20	○	4.2	91.3	◎	◎				
實施例 9	DA-6	AA-6	乙酸	30/70	乙酸	0.9	1.2	5.25	○	4.3	93.5	◎	◎				
實施例 10	DA-7	AA-8	甲酸	20/80	甲酸	0.9	1.2	5.26	○	4.3	93.5	◎	◎				
實施例 11	DA-5	AA-7	乙酸	15/85	乙酸	1.0	1.1	5.28	○	4.2	91.3	◎	◎				
實施例 12	DA-6	AA-9	乙酸	25/75	乙酸	0.9	1.2	5.23	○	4.2	91.3	◎	◎				
實施例 13	DA-5	AA-8	乙酸	40/60	乙酸	0.7	1.2	5.45	○	4.3	93.5	◎	◎				
比較例 5		無				-	-	5.78	×	4.6	100	◎	×				
比較例 6		硬脂醯胺						5.82	×	4.4	95.7	◎	×				
比較例 7		AA'-1	乙酸	0/100	乙酸			5.75	×	4.4	95.7	◎	×				
比較例 8		二伸乙基三胺貳硬脂醯胺	乙酸		乙酸	-	-	5.41	○	3.3	71.7	×	×				

**【圖式簡單說明】**

無

**【主要元件符號說明】**

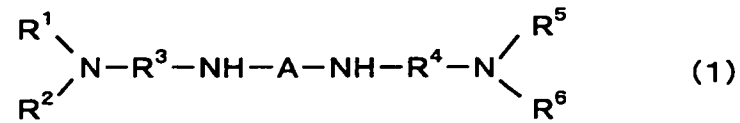
無

# 公告本

## 十、申請專利範圍：

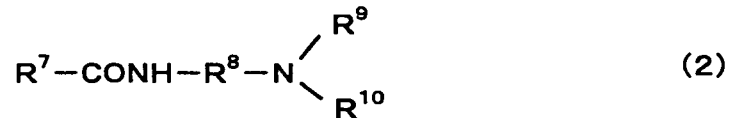
1. 一種紙用柔軟劑，其包含：

通式(1)所示之二醯胺基二胺化合物或其鹽：



(通式(1)中，鏈部分 A 為碳數 4~12 之二羧酸之殘基； $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^5$  及  $R^6$  為碳數 1~4 之烷基； $R^3$  及  $R^4$  為碳數 2~4 之伸烷基)；及

通式(2)所示之醯胺基胺化合物或其鹽：



(通式(2)中， $R^7CO$  為碳數 10~24 之醯基； $R^8$  為碳數 2~4 之伸烷基； $R^9$  及  $R^{10}$  為碳數 1~4 之烷基)；

二醯胺基二胺成分/醯胺基胺成分之質量比為 5/95~90/10。

2. 一種紙之製造方法，其特徵為：相對於紙漿 100 質量份，添加如申請專利範圍第 1 項之紙用柔軟劑 0.06~8 質量份。