

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：97126737

D21H 21/10, (2006.01)

※ 申請日期：97. 7. 15

※IPC 分類：

17/45.

17/41.

17/68.

17/67.

一、發明名稱：(中文/英文)

藉促進劑-絮凝劑系統活化微粒子而改良製紙方法之助留性及助濾性之組成物及方法

COMPOSITION AND METHOD FOR IMPROVING RETENTION
AND DRAINAGE IN PAPERMAKING PROCESSES BY ACTIVATING
MICROPARTICLES WITH A PROMOTER-FLOCCULANT SYSTEM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

奈寇公司 / Nalco Company

代表人：(中文/英文)

史蒂芬 N. 藍斯曼 / LANDSMAN, STEPHEN N.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國 伊利諾州 60563-1198 納帕村 西戴荷路 1601 號

1601 W. Diehl Rd., Naperville, IL 60563-1198, USA

國 籍：(中文/英文)

美國 / USA

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 珍B. 王 信 / SHING, JANE B. WONG

2. 賈薇洱 S. 卡多索 / CARDOSO, JAVIER S.

國 籍：(中文/英文)

1. 美國 / USA

2. 西班牙 / SPAIN

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：

美國、 2007.07.24、 11/782,018

☐ 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。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

一般而言，本發明係關於改良製紙方法之助留性及助濾性之方法。更特別地，本發明係關於有或無絮凝劑時添加促進劑以活化製紙方法中之微粒子。本發明特別係關於在微粒子存在時，單獨添加結構經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物或者其與一或多種高分子量的水溶性陽離子、陰離子、非離子、兩性離子或兩性聚合物絮凝劑合併添加，以改良製紙漿料之助留性和助濾性。

【先前技術】

背景

製紙工業持續努力以改良紙品質、提高處理速率和降低製造成本。紙或紙板之製造包含製造纖維質木質纖維的含水漿料，其亦可含有無機礦物填充劑或顏料。此漿料沉積在移動的造紙網或織品上，之後，藉由濾除水而自固態組份形成紙片。基本上，此方法之後為加壓和乾燥區段。通常，在成片法之前，眾多有機和無機化學品加至漿料中，以降低成本、提高效率和 / 或賦予最終紙產物特定性質。

基本上，在製紙中，達到較快處理速率的限制步驟是纖維質漿料在造紙網上之脫水或濾水。取決於機械尺寸和速率，此步驟在非常短的時間內移除大體積的水。有效地移除此水係維持處理速率的關鍵。有時在造紙網之前，添加化學品以改良濾水和滯留效能。這些化學品和化學方案

通常被稱為滯留和 / 或濾水助劑。滯留助劑用以提高在不穩定的濾水法和形成紙網的期間內，細漿料固體在造紙網中之滯留。這些細固體的滯留不足時，它們會消失於處理流出液中或在循環的白水迴流中累積至過高濃度，導致產製困難。這些細固體的滯留不足和化學添加劑(其吸附於它們的表面上)的不對稱量通常會降低紙品質特性，如，不透明性、強度和上膠性。

已經知道數種形式的滯留和濾水助劑。例如，使用中分子量二烯丙基二甲基氯化銨 / 丙烯醯胺共聚物作為滯留和濾水助劑重新探討於 Hunter 等人，"*TAPPI 99 Preparing for the Next Millennium*," vol. 3, pp. 1345-1352, TAPPI Press (1999)。美國專利案 6,605,674 B1 描述結構經修飾的陽離子聚合物之自由基聚合反應及這些化合物在製紙方法中作為滯留和濾水助劑之用途。美國專利案第 6,071,379 號揭示二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨 / 丙烯醯胺分散液聚合物在製紙方法中作為滯留和濾水助劑之用途。美國專利案第 5,254,221 號揭示一種提高製紙方法中之滯留性和濾水性之方法，其使用低至中分子量的二烯丙基二甲基氯化銨 / 丙烯醯胺共聚物及高分子量(甲基)丙烯酸二烷胺基烷酯四級銨鹽 / 丙烯醯胺共聚物。

美國專利案 6,592,718 B1 揭示一種改良製紙漿料之滯留性和濾水性之方法，包含在漿料中添加二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨 / 丙烯醯胺共聚物和高分子量之結構經修飾的水溶性陽離子聚合物。美國專利案第 5,167,776 號和第

5,274,055 號揭示直徑低於約 1,000 奈米的離子性交聯的聚合微珠及微珠與高分子量聚合物或多醣類併用於改良製紙漿料之滯留性和濾水性之方法中之用途。

雖然如此，發展新的組合和方法以進一步改良滯留和濾水效能之需求持續存在，特別是用於目前使用之更迅速和更大的新穎製紙機者。對於改良在機械等級製紙漿料中之滯留性和濾水性者有特別的需求存在。

【發明內容】

概要

據此，此揭示提出一種改良製紙漿料之滯留性和濾水性的新穎方法。多組份微粒子方案(如，包括膠態矽石或膨潤土者)典型地用於製紙工業。所述方法優於此方案。當某些量的促進劑與微粒子併用時，已觀察到一個意料之外的協乘效果。視情況而定地，絮凝劑亦用以進一步改良所觀察到的協乘效應。本發明可用於任何類型的製紙漿料，包括機械和化學漿料。

一方面，本發明包括改良製紙方法之助留性及助濾性之方法。此方法包括在製紙漿料中添加有效量的微粒子；有效量的促進劑，其中促進劑包括經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物；和視情況而定地，有效量的絮凝劑，其中此絮凝劑包括一或多種高分子量的水溶性陽離子、陰離子、非離子、兩性離子或兩性聚合物，其 RSV 至少約 3 分升 / 克。

另一方面，本發明包括活化加至製紙漿料中之矽質微粒子之方法。此微粒子具有表面積約 700 平方米 / 克至約 1100 平方米 / 克和 S-值由約 20 至約 50。此方法包括在製紙漿料中添加有效量的促進劑和有效量的絮凝劑。此促進劑包括陽離子電荷約 1 至約 99 莫耳%之經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物。此絮凝劑包括一或多種高分子量的水溶性陽離子、陰離子、非離子、兩性離子或兩性聚合物，其 RSV 至少約 3 分升 / 克。

另一方面，本發明提出改良製紙漿料之助留性及助濾性之組成物。此組成物包含矽質微粒子、促進劑和視情況而定的絮凝劑。較佳地，此微粒子具有表面積約 700 平方米 / 克至約 1100 平方米 / 克和 S-值由約 20 至約 50。促進劑的較佳具體實例包括陽離子電荷約 1 至約 99 莫耳%之經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物。視情況而定的絮凝劑包括一或多種高分子量的水溶性陽離子、陰離子、非離子、兩性離子或兩性聚合物，其 RSV 至少約 3 分升 / 克。

此處描述其他特性和優點，由下列的詳細描述和實例將明確得知這些特性和優點。

【實施方式】

詳細敘述

“製紙方法”意謂自紙漿製造紙製品之方法。這樣的方法基本上包括形成含水的纖維質製紙漿料，漿料濾水而形

成片狀物，及乾燥此片狀物。形成製紙漿料、濾水和乾燥的步驟可以嫻於此技術者一般已知的任何適當方式進行。

本發明之微粒子包括任何類型之適當的微粒子。較佳的微粒子類似於美國專利案第 6,486,216 B1 中所描述者，茲將該案以引用方式納入本文中。此微粒子包括在安定的含水溶膠中之膠態矽石。此微粒子基本上具有表面積約 700 平方米 / 克至約 1100 平方米 / 克和 S-值由約 20 至約 50。此膠態矽石可經或未經表面處理且可包括 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 、 K_2O 或類似者之莫耳比由約 13.0 : 1 至約 17.0 : 1。含水凝膠中之 SiO_2 固體含量通常由約 7% 至約 16.80%。此類型的微粒子可自 Naperville, IL 的 Nalco Company® 以商業方式取得。

一個具體實例中，此微粒子包括人工合成的金屬矽酸鹽，如，美國專利申請案第 2007/0062659 A1 中所述者，其標題為 "USE OF STARCH WITH SYNTHETIC METAL SILICATES FOR IMPROVING A PAPERMAKING PROCESS,"，茲將其全數以引用方式納入本文中。此人工合成的金屬矽酸鹽為下列式： $(\text{Mg}_{3-x}\text{Li}_x)\text{Si}_4\text{Na}_{0.33}[\text{F}_y(\text{OH})_{2-y}]_2\text{O}_{10}$ ；其中 x 是 0 至 3.0 而 y 是 0.01 至 2.0。這些矽酸鹽基本上係藉由使簡單的矽酸鹽與鋰、鎂和 / 或氟鹽在礦化劑存在下合併及使得所得的混合物處於水熱條件下而製得。一個例子中，可以使矽石溶膠與氫氧化鎂和氟化鋰在含水溶液中合併並迴流兩天，以得到較佳之人工合成的金屬矽酸鹽。(請參考 Industrial & Chemical Engineering Chemistry Research (1992), 31(7), 1654，茲將其全數以引

用方式納入本文中)。此矽酸鹽可自 Naperville, IL 60563 的 Nalco Company®以商業方式取得。

一個具體實例中，使用膨潤土作為微粒子。“膨潤土”包括以商業方式取得之被稱為膨潤土或被稱為膨潤土型黏土者(即，陰離子溶脹的黏土，如，海泡石、鎂鋁海泡石和蒙脫石)。此外，美國專利案第 4,305,781 號中所描述的膨潤土亦適用。較佳的膨潤土是粉狀膨潤土於水中之水合懸浮液。粉狀膨潤土可以自 Nalco Company®以商業方式取得名稱為 Nalbrite®者。

另一具體實例中，亦可使用分散的矽石。具代表性之分散的矽石具有平均粒子尺寸由約 1 至約 100 奈米，以約 2 至約 25 奈米為佳，約 2 至約 15 奈米更佳。此分散的矽石可為膠態矽酸、矽石凝膠、聚集的矽酸、矽石凝膠、沉澱矽石形式及例如，美國專利案第 6,270,627 B1 所述的所有材料。

在一替代具體實例中，此微粒子可包括任何適當的無機陰離子或陽離子微粒子。具代表性的例子是矽質材料，如，以人工合成的矽石為基礎的粒子、以天然生成的矽石為基礎的粒子、矽石微凝膠、膠態矽石、矽石溶膠、矽石凝膠、聚矽酸鹽、陽離子性矽石、鋁矽酸鹽、聚鋁矽酸鹽、硼矽酸鹽、聚硼矽酸鹽、沸石、溶脹用的黏土，類似物和它們的組合。此矽質材料亦可為陰離子微粒材料形式。如果使用溶脹用的黏度作為微粒材料，則其基本上為膨潤土類型的黏土。較佳的黏土可於水中溶脹並包括可自然於水

中溶脹的黏土或可修飾的黏土(如，藉離子交換而使得它們可被水所溶脹)。可被水溶脹的黏土的例子包括，但不限於鋰膨潤土、膨潤石、蒙脫石、鐵膨潤石、鎂膨潤石、鋅膨潤石、海泡石(hormite)、鎂鋁海泡石和海泡石(sepiolite)。

較佳地，微粒子加至製紙漿料中的量由約 0.001 至約 10 公斤 / 噸。更佳地，其添加量由約 0.01 至約 5 公斤 / 噸。最佳地，以無水漿料計，添加約 0.1 至約 2 公斤 / 噸的微粒子。

一個較佳的具體實例中，本發明之促進劑是經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物。即，一或多種經修飾二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨單體和一或多種丙烯醯胺單體之聚合物。製造此聚合物的實例述於美國專利申請案 2006/0084772 A1 和 2006/0084771 A1，此二者的標題皆為 "METHOD OF PREPARING DIALLYL-N,N-DISUBSTITUTED AMMONIUM HALIDE POLYMERS"(茲將其全數以引用方式納入本文中。其內容部分重現於此處)。但應瞭解的是，任何適當的方法可用以製備本發明之聚合物。

用於較佳的聚合物，"二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨單體"基本上是指式 $[(H_2C=CHCH_2)_2N^+R_4R_5X^-]$ 的單體。 R^4 和 R^5 獨立地為 C_1 至 C_{20} 烷基、芳基或芳烷基，而 X 是陰離子性平衡離子。具代表性的陰離子性平衡離子包括鹵素、硫酸根、硝酸根、磷酸根和類似者。較佳的陰離子性平衡離子是鹵素。較佳之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨單

體是二烯丙基二甲基氯化銨。

一具體實例中，此聚合物經交聯。此具體實例中，數目平均粒子尺寸直徑是至少約 1,000 奈米。另一具體實例中，此聚合物未經交聯。非交聯的聚合物基本上之數目平均粒子尺寸至少約 100 奈米。具代表性之較佳之經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物包括反相乳液聚合物、分散液聚合物、溶液聚合物和凝膠聚合物。

“RSV”代表比濃黏度。在一系列實質上為直鏈且經良好溶劑化的聚合物同系物中，稀聚合物之“簡化的比黏度 (RSV)”測量為聚合物鏈長度和平均分子量的指標，此係根據 Paul J. Flory, in "*Principles Of Polymer Chemistry*", Cornell University Press, Ithaca, NY, © 1953, Chapter VII, "*Determination of Molecular Weights*", pp. 266-316。RSV 係於指定的聚合物濃度和溫度測定且其計算如下：

$$RSV = \frac{[(\eta/\eta_0)-1]}{c}$$

η = 聚合物溶液之黏度

η_0 = 溶劑於相同溫度之黏度

c = 聚合物於溶液中之濃度

濃度“ c ”的單位是(克 / 100 毫升或克 / 分升)。因此，RSV 的單位是分升 / 克。在此專利申請案中，除非特別聲明，否則即使用 1.0 莫耳濃度的硝酸鈉溶液測定 RSV。聚合物在此溶劑中之濃度為 0.045 克 / 分升。RSV 係於 30°C

測定。黏度 η 和 η_0 係使用 Canon Ubbelohde 半微米稀釋黏度計，尺寸 75 測定。黏度計在調整至 $30 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 的恆溫浴中以完美的垂直位置放置。此處所述之聚合物的 RSV 計算之基本的固有誤差約 0.2 分升 / 克。當系列內的兩種聚合物同系物具有類似的 RSV 時，代表它們具有類似的分子量。

“IV”代表固有黏度，其為 RSV 外插至稀釋極限，稀釋極限為聚合物等於零時。

“反相乳液聚合物”是指水於油中之聚合物乳液，根據本發明，其包含陽離子、陰離子、非離子、兩性離子或兩性聚合物於含水相、用於油相的烴油和水於油中之乳化劑中。反相乳液聚合物係水溶性聚合物分散於烴基質中的烴連續相。藉由使用剪切、稀釋和，通常，另一界面活性劑，此反相乳液聚合物於之後“反轉”或經活化以便使用。此請參考美國專利案第 3,734,873 號，茲將該案以引用方式納入本文中。高分子量反相乳液聚合物之具代表性的製備述於美國專利案第 2,982,749、3,284,393 和 3,734,873 號。亦見於 Hunkeler 等人，"*Mechanism, Kinetics and Modeling of the Inverse-Microsuspension Homopolymerization of Acrylamide*," *Polymer*, vol. 30(1), pp 127-42 (1989); and Hunkeler 等人，"*Mechanism, Kinetics and Modeling of Inverse-Microsuspension Polymerization* : 2. *Copolymerization of Acrylamide with Quaternary Ammonium Cationic Monomers*," *Polymer*, vol. 32(14), pp 2626-40

(1991)。

此含水相係藉由在水中混合一或多種水溶性單體和任合聚合反應添加劑(如，無機鹽類、鉗合劑、pH 緩衝劑和類似者)而製得。此油相係藉由使得惰性烴液與一或多種油溶性界面活性劑混在一起而製得。此界面活性劑混合物應具有親水－親脂平衡(HLB)，以確保安定的油連續乳液之形成。適用於水於油中之乳化聚合反應並可以商業方式取得之界面活性劑見於 McCutcheon 的 Emulsifiers & Detergents 的北美版本。此油相必須經加熱以確保形成均勻的油溶液且於之後加至配備混合機、熱偶、氮滌氣管和冷凝管的反應器中。此含水相加至含有油相之劇烈攪拌的反應器中以形成乳液。所得乳液加熱至所欲溫度，以氮滌氣，並添加自由基引發劑。反應混合物於氮環境下，於所欲溫度攪拌數小時。反應完全之後，水於油中之乳液聚合物冷卻至室溫，此處，可以添加任何所欲的聚合後添加劑(如，抗氧化劑)或高 HLB 界面活性劑(如美國專利案第 3,734,873 號中所描述者)。

所得的反相乳液聚合物為自由流動的液體。水於油中之乳液聚合物可藉由將所欲量的反相乳液聚合物添加至水中並在高-HLB 界面活性劑存在時劇烈攪拌而生成(如美國專利案第 3,734,873 號中所描述者)。

“分散液聚合物”是指聚合物細粒在含水的鹽溶液中之分散液，此藉由使單體聚合並在含水的鹽溶液(所得的聚合物不溶解於其中)中攪拌而製得。此請參考美國專利案第

5,708,071、4,929,655、5,006,590、5,597,859、5,597,858、
號和歐洲專利案第 657,478 和 630,909 號。

在製備分散液聚合物的典型程序中，含有一或多種無機或疏水鹽類、一或多種水溶性單體、任何聚合反應添加劑(如，處理助劑、鉗合劑、pH 緩衝液和水溶性安定劑聚合物)的含水溶液加至配備混合機、熱偶、氮滌氣管和水冷凝器的反應器中。此單體溶液劇烈混合，加熱至所欲溫度，之後添加引發劑。此溶液於維持溫度時以氮滌氣並混合數小時。之後，此混合物冷卻至室溫且任何聚合反應後添加劑加至反應器。水溶性聚合物的水連續分散液為自由流動的液體且產物黏度通常是 100-10,000cP(於低剪切力測得)。

製備溶液和凝膠聚合物的典型程序中，製備含有一或多種水溶性單體和任何額外聚合反應添加劑(如，鉗合劑、pH 緩衝液和類似者)之含水溶液。此混合物加至配備混合機、熱偶、氮滌氣管和水冷凝器的反應器中。此溶液經劇烈混合，加熱至所欲溫度，之後添加一或多種聚合反應引發劑。此溶液於維持溫度時以氮滌氣並混合數小時。基本上，溶液的黏度於此期間內提高。聚合反應完全之後，反應器內容物冷卻至室溫並接著轉移以儲存。溶液和凝膠聚合物黏度的變化寬廣，且取決於活性聚合物組份之濃度和分子量。溶液 / 凝膠聚合物可經乾燥而提供粉末。

本發明的一個較佳方面中，經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物具有 RSV 由約 0.2 至約 12 分升 / 克

或由約 1 至約 10 分升 / 克和電荷密度低於約 7 毫當量 / 克聚合物。

另一較佳方面中，此二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物具有陽離子電荷密度由約 1 至約 99 莫耳%或由約 20 至約 80 莫耳%。

在另一較佳方面中，經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物包括約 30 至約 70 莫耳%的二烯丙基二甲基氯化銨單體和約 70 至約 30 莫耳%的丙烯醯胺單體，具有電荷密度低於約 6 毫當量 / 克聚合物，和 RSV 低於約 8 分升 / 克。

一具體實例中，此微粒子和經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物與有效量的一或多種陽離子、陰離子、非離子、兩性離子或兩性聚合物絮凝劑併用，以提高製紙漿料之助留性及助濾性。

適當的絮凝劑一般具有分子量超過 1,000,000 且常超過 5,000,000。此聚合性絮凝劑基本上製自一或多種陽離子、陰離子或非離子單體之乙烯基加成聚合反應；一或多種陽離子單體與一或多種非離子單體之共聚反應；一或多種陰離子單體與一或多種非離子單體之共聚反應；一或多種陽離子單體與一或多種陰離子單體和情況而定的一或多種非離子單體之共聚反應，以製得兩性聚合物；或一或多種兩性離子單體和視情況而定的一或多種非離子單體之聚合反應，以形成兩性離子聚合物。一或多種兩性離子單體和視情況而定的一或多種非離子單體亦可以與一或多種陰

離子或陽離子單體共聚，以使得兩性離子聚合物具有陽離子或陰離子電荷。

既然可使用陽離子單體形成陽離子聚合物絮凝劑，也可能使得某些非離子的乙烯基加成聚合物反應而製得帶有陽離子電荷的聚合物。此類型的聚合物包括經由聚丙烯醯胺與二甲胺和甲醛反應而製得的 Mannich 衍生物。類似地，既然可以使用陰離子單體形成陰離子聚合物絮凝劑，也可能修飾某些非離子性乙烯基加成聚合物，以形成帶有陰離子的電荷聚合物。此類型的聚合物包括，例如，藉聚丙烯醯胺之水解反應製備者。

此絮凝劑可以固體形式、含水溶液、水於油中之乳液或以在水中之分散液使用。代表性的陽離子聚合物包括(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)之共聚物或三聚物；或他們與二甲基硫酸鹽、甲基氯或苯甲醯氯形成之四級銨形式。替代的具體實例中，絮凝劑包括丙烯酸二甲胺基乙酯甲基氯四級鹽 - 丙烯醯胺共聚物和丙烯酸鈉 - 丙烯醯胺共聚物及經水解的聚丙烯醯胺聚合物。

在本發明的一個較佳方面中，此絮凝劑的 RSV 至少約 3 分升 / 克，至少約 10 分升 / 克，或至少約 15 分升 / 克。在一具體實例中，此絮凝劑包括丙烯酸二甲胺基乙酯甲基氯四級鹽 - 丙烯醯胺共聚物和 / 或丙烯酸鈉 - 丙烯醯胺共聚物和經水解的聚丙烯醯胺聚合物。

促進劑和聚合物絮凝劑的有效量視特別的製紙漿料之特性而定並可由嫻於製紙技術之人士簡便地決定。一具體實例中，促進劑以協乘有效量添加。促進劑的典型添加量由約 0.01 至約 10，以約 0.05 至約 5 為佳且約 0.1 至約 1 公斤聚合物活化物 / 噸漿料中的固體更佳。

類似地，有效量的絮凝劑亦視特別的製紙漿料之特性而定並可簡便地由嫻於此技術者決定。一具體實例中，添加之絮凝劑的有效量是協乘有效量。聚合物絮凝劑的典型添加量是約 0.005 至約 10，以約 0.01 至約 5 為佳，且約 0.05 至約 1 公斤聚合物活化物 / 噸漿料中的固體更佳。

應瞭解的是，所述組份的每一者可以任何適當的順序和於任何適當的階段加至製紙漿料中。微粒子、促進劑和聚合物絮凝劑的添加順序和方法不具關鍵性並可由嫻於製紙技術者決定。每一組份可以任何形式(如，純物質、粉末、糊狀物或溶液)加至製紙系統中。用於組份之較佳的主要溶劑是水，但不在此限且可以使用任何適當的溶劑。此外，本發明之組份可以與其他紙漿和製紙添加劑(如，澱粉、填料、二氧化鈦、消沫劑、濕強度樹脂和上漿助劑)相配伍。

本發明之組份可以同時或連續方式添加至製紙系統中。它們可以事先混合的形式或以分離的組份形式添加；且可直接加至紙漿或間接，例如，經由高位調漿箱，添加。此微粒子可以在促進劑和 / 或絮凝劑之前、同時，或之後添加。例如，在正向添加次序中，促進劑和視情況而定的絮凝劑在剪切階段之前(如，抽取、混合、清潔或過篩階段)

添加且微粒子係於剪切階段之後添加。在反向添加次序中，微粒子於剪切階段之前添加且促進劑和視情況而定的絮凝劑在剪切階段之後添加。這樣的次序進一步於下文的實例中說明。

下列者為較佳的代表性添加方法。在一較佳添加方法中，絮凝劑和促進劑分別添加至，例如，稀薄物料和 / 或高位調漿箱。另一較佳添加方法中，絮凝劑和促進劑分別添加至稀薄物料且先添加絮凝劑之後才添加促進劑。在另一較佳的添加方法中，促進劑加至輸送機槽水 (tray water) (如，添加濃稠物料之前，扇泵 (fan pump) 的抽取側) 且絮凝劑加至稀薄物料管線。在一更佳的添加方法中，促進劑加至稀釋高位調漿箱流而絮凝劑加至稀薄物料管線。在一更佳的添加方法中，促進劑加至濃稠物料 (如，原料盒、機械箱或摻合箱)，之後，絮凝劑加至稀薄物料管線。

實施例

藉由參考下列實例會更瞭解前述者，下列實施例作為說明之用且不欲限制本發明之範圍。

下列實例中，使用下列組成物。應瞭解每一種組成物可以替代地包括所述組份之純溶液或具有一或多種其他組份之雜相溶液。絮凝劑係丙烯醯胺－丙烯酸二甲胺基乙酯甲基氯共聚物之含水的陽離子聚合物溶液 (CAS 註冊編號 69418-26-4; 其可得自 Naperville, IL 的 Nalco Company®)。促進劑係丙烯醯胺－二烯丙基二甲基氯化銨共聚物之含水

的陽離子聚合物溶液(CAS 註冊編號 26590-05-6；可得自 Nalco Company®)。微粒子係膠態矽石的含水溶液(CAS 註冊編號 7631-86-9；可得自 Nalco Company)。Percol® 47 以商業方式取得(得自 Ciba Specialty Chemicals)。所有的實例中，組成物添加量係以 1,000 公斤(即，1 噸)無水漿料為基礎。

實例 1

使用 Mutek (BTG, Herrching, 德國)製造的 Dynamic Filtration System 型號 DFS-03 進行重力濾水試驗。在濾水測量期間內，攪拌隔室中充滿 1 升的新聞用紙物料並於添加表 1 所示的眾多組成物時，施以約 1,000rpm 剪切力。此物料濾經 25 網目篩網達 60 秒鐘且在濾水期間之後測定濾液質量(單位為克)。表 2 列出在新聞用紙漿料中之眾多微粒子的重力濾水結果。

表 1

DFS-03 濾水試驗條件	
混合速率	1,000rpm
篩網	25 網目
剪切時間	30 秒鐘
樣品尺寸	1,000 毫升
濾水時間	60 秒鐘
添加次序	
t = 0 秒鐘	開始
t = 10 秒鐘	促凝劑
t = 15 秒鐘	微粒子或促進劑(逆向添加)
t = 20 秒鐘	絮凝劑或絮凝劑 / 促進劑(事先混合)
t = 25 秒鐘	微粒子或促進劑(正向添加)
t = 30 秒鐘	濾水
t = 60 秒鐘	終止

表 2

組成物添加量(公斤 / 噸)	添加方法	濾液質量(克)
絮凝劑(0.75) 促進劑(1.0)	分別添加	240.2
Percol® 47 (0.25) 膨潤土(2.0)	分別添加	247.2
絮凝劑(0.75) 微粒子(2.0)	正向添加	235.2
微粒子(2.0) 絮凝劑(0.75)	逆向添加	212.5
[絮凝劑(0.75)和促進劑 (1.0)事先混合] 微粒子(2.0)	正向添加	306.6
微粒子(2.0) [絮凝劑(0.75)和促進劑 (1.0)事先混合]	逆向添加	257.2

實施例 2

用於 LWC (輕質經塗佈的)物料之濾水條件係用於新聞用紙漿料之經略為修飾者，如表 3 所示者。眾多微粒子方案之濾液質量結果示於表 4A 和 4B。

表 3

DFS-03 濾水試驗條件	
混合速率	800rpm
篩網	25 網目
剪切時間	30 秒鐘
樣品尺寸	1,000 毫升
濾水時間	90 秒鐘
添加次序	
t = 0 秒鐘	開始
t = 10 秒鐘	促凝劑
t = 15 秒鐘	微粒子或促進劑(逆向添加)
t = 20 秒鐘	絮凝劑或絮凝劑 / 促進劑(事先混合)
t = 25 秒鐘	微粒子或促進劑(正向添加)
t = 30 秒鐘	濾水
t = 120 秒鐘	終止

表 4A

組成物添加量(公斤 / 噸)	添加方法	濾液質量(克)
絮凝劑(0.5)	分別添加	345.5
絮凝劑(0.5) 促進劑(1.0)	事先混合	359.9
絮凝劑(0.5) 微粒子(5.0)	正向添加	400.4
[絮凝劑(0.5)和促進劑(1.0) 事先混合] 微粒子(5.0)	正向添加	465.6
絮凝劑(0.5) 膨潤土(2.0)	正向添加	426.4

表 4B

組成物添加量(公斤 / 噸)	添加方法	濾液質量(克)
絮凝劑(0.5)	分別添加	334.6
絮凝劑(0.5) 促進劑(1.0)	事先混合	351.0
微粒子(2.0) 絮凝劑(0.5)	逆向添加	336.4
微粒子(2.0) [絮凝劑(0.5)和促進劑(1.0) 事先混合]	逆向添加	370.8
[絮凝劑(0.5)和促進劑(1.0) 事先混合] 微粒子(2.0)	正向添加	383.9

實施例 4

根據 TAPPI 試驗方法 T261 cm-94 中所描述之程序(茲將其以引用方式納入本文中)，使用 Dynamic Drainage Jar (DDJ) (亦稱為 "Britt Jar") 進行滯留效率比較。其結果以首度通過滯留 (FPR) 和首次通過灰份滯留 (FPAR) 表示。較高 FPR 和 FPAR 值代表填料和細粒的滯留提高。表 5 解釋試驗條件而表 6 列出在 LWS 漿料中之眾多微粒子方案之結果。

表 5

動態濾水瓶試驗條件	
混合速率	1000rpm
篩網	125-P
樣品尺寸	500 毫升
添加次序	
t = 0 秒鐘	開始
t = 10 秒鐘	促凝劑
t = 15 秒鐘	微粒子或促進劑(逆向添加)
t = 20 秒鐘	絮凝劑或絮凝劑 / 促進劑(事先混合)
t = 25 秒鐘	微粒子或促進劑(正向添加)
t = 30 秒鐘	開啟濾水閥及收集濾液
t = 60 秒鐘	停止收集濾液

表 6

組成物添加量(公斤 / 噸)	添加方法	% FPR	% FPAR
絮凝劑(0.75) 促進劑(1.0)	事先混合	77.6	63.5
Percol®47 (0.25) 膨潤土(2.0)	分別添加	72.68	52.5
絮凝劑(0.75) 微粒子(2.0)	正向添加	77.05	59.2
微粒子(2.0) 絮凝劑(0.75)	逆向添加	74.34	58.7
[絮凝劑(0.75)和促進劑 (1.0)事先混合] 微粒子(2.0)	正向添加	81.81	70.9
微粒子(2.0) [絮凝劑(0.75)和促進劑 (1.0)事先混合]	逆向添加	79.11	62.5

應瞭解可以在不違背本發明之精神和未減少其優點的情況下，對所述發明作出眾多改變和修飾。因此，希望這樣的改變和修飾為所附申請專利範圍所涵蓋。

【圖式簡單說明】

無

【主要元件符號說明】

無

五、中文發明摘要：

揭示改良製紙方法之助留性及助濾性之組成物及方法。當某些量的促進劑與微粒子併用時，已觀察到意料之外的協乘效應。視情況而定地，絮凝劑亦用以進一步改良所觀察到的協乘效應。此微粒子包括無機陰離子或陽離子性的矽質材料。此促進劑包括經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物。此絮凝劑包括一或多種高分子量的水溶性陽離子、陰離子、非離子、兩性離子或兩性聚合物。

六、英文發明摘要：

A composition and method for improving retention and drainage in a papermaking process is disclosed. An unexpected synergistic effect has been observed when certain amounts of a promoter are used in conjunction with a microparticle. Optionally, a flocculant is also used to further improve the observed synergism. The microparticle includes an inorganic anionic or cationic siliceous material. The promoter includes a modified diallyl-N,N-disubstituted ammonium halide polymer. The flocculant includes one or more high molecular weight, water-soluble cationic, anionic, nonionic, zwitterionic, or amphoteric polymers.

十、申請專利範圍：

1.一種改良製紙方法之助留性及助濾性之方法，該方法包含以任何順序在製紙漿料中添加：

(a) 有效量的微粒子；

(b) 有效量的促進劑，其中促進劑包括經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物；和

(c) 視情況而定地，有效量的絮凝劑，其中此絮凝劑包括一或多種高分子量的水溶性陽離子、陰離子、非離子、兩性離子或兩性聚合物，其 RSV 至少約 3 分升 / 克。

2.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中微粒子是矽質材料。

3.根據申請專利範圍第 2 項之方法，其中微粒子具有表面積約 700 平方米 / 克至約 1100 平方米 / 克；S-值由約 20 至約 50； $\text{SiO}_2:\text{M}_2\text{O}$ 之莫耳比約 13:1 至約 17:1，其中 M 是 Na 或 K；及 SiO_2 固體之重量%由約 7%至約 16.8%。

4.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中包括添加以無水漿料計約 0.001 至約 10 公斤 / 噸的微粒子。

5.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中包括在製紙漿料中添加協乘有效量的促進劑。

6.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中包括在製紙漿料中添加以無水漿料計為約 0.01 至約 10 公斤 / 噸的促進劑。

7.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物具有陽離子電荷約 1 至

約 99 莫耳 %。

8.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物之 RSV 由約 0.2 分升 / 克至約 12 分升 / 克且電荷密度低於約 7 毫當量 / 克聚合物。

9.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物係選自由反相乳液聚合物、分散液聚合物、溶液聚合物、凝膠聚合物和其組合所組成之群組。

10.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物包括約 30 至約 70 莫耳 %的二烯丙基二甲基氯化銨單體和約 70 至約 30 莫耳 %的丙烯醯胺單體，且其中該聚合物具有的電荷密度低於約 7 毫當量 / 克聚合物且 RSV 低於約 10 分升 / 克。

11.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中包括在製紙漿料中添加協乘有效量的絮凝劑。

12.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中包括在製紙漿料中添加以無水漿料計約 0.005 至約 10 公斤 / 噸的絮凝劑。

13.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中絮凝劑係選自由丙烯酸二甲胺基乙酯甲基氯四級鹽 - 丙烯醯胺共聚物；丙烯酸鈉 - 丙烯醯胺共聚物；經水解的聚丙烯醯胺聚合物；和其組合物所組成之群組。

14.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中微粒子添加

的點係選自由剪切階段之前；剪切階段之後；促進劑之前；促進劑之後；絮凝劑之前；絮凝劑之後；與促進劑同時；與絮凝劑同時；與促進劑事先混合；與絮凝劑事先混合；與促進劑和絮凝劑事先混合所組成之群組。

15.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中包括在剪切階段之後或剪切階段之前，添加促進劑。

16.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中包括在剪切階段之後或剪切階段之前，添加絮凝劑。

17.根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中包括在製紙方法的任何階段添加微粒子、促進劑和 / 或絮凝劑，其中每一組份於相同階段或不同階段添加。

18.根據申請專利範圍第 17 項之方法，其中該階段係選自由輸送機槽水(tray water)、稀釋高位調漿箱流、稀薄物料、濃稠物料和稀薄物料管線所組成之群組。

19.一種活化加至製紙漿料中之矽質微粒子之方法，此微粒子具有表面積由約 700 平方米 / 克至約 1100 平方米 / 克和 S-值由約 20 至約 50，此方法包含：

(a) 將有效量的促進劑加至製紙漿料中，其中促進劑包括經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物，其陽離子電荷由約 1 至約 99 莫耳%；和

(b) 視情況而定地，將協乘有效量的絮凝劑加至漿料中，其中絮凝劑包括一或多種高分子量的水溶性陽離子、陰離子、非離子、兩性離子或兩性聚合物，其 RSV 至少約 3 分升 / 克，且其中絮凝劑係選自由丙烯酸二甲胺基乙酯

甲基氯四級鹽 - 丙烯醯胺共聚物和丙烯酸鈉 - 丙烯醯胺共聚物及經水解的聚丙烯醯胺聚合物所組成之群組。

20. 一種改良製紙漿料之助留性及助濾性之組成物，此組成物包含：

(a) 矽質微粒子，其具有表面積約 700 平方米 / 克至約 1100 平方米 / 克和 S-值由約 20 至約 50；

(b) 促進劑，其包括陽離子電荷約 1 至約 99 莫耳%之經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物；和

(c) 視情況而定的絮凝劑，其包括一或多種高分子量的水溶性陽離子、陰離子、非離子、兩性離子或兩性聚合物，其 RSV 至少約 3 分升 / 克。

十一、圖式：

無

甲基氯四級鹽 - 丙烯醯胺共聚物和丙烯酸鈉 - 丙烯醯胺共聚物及經水解的聚丙烯醯胺聚合物所組成之群組。

20. 一種改良製紙漿料之助留性及助濾性之組成物，此組成物包含：

(a) 矽質微粒子，其具有表面積約 700 平方米 / 克至約 1100 平方米 / 克和 S-值由約 20 至約 50；

(b) 促進劑，其包括陽離子電荷約 1 至約 99 莫耳%之經修飾之二烯丙基-N,N-二取代的鹵化銨聚合物；和

(c) 視情況而定的絮凝劑，其包括一或多種高分子量的水溶性陽離子、陰離子、非離子、兩性離子或兩性聚合物，其 RSV 至少約 3 分升 / 克。

十一、圖式：

無

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：

無