



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201723272 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：105121228

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 07 月 05 日

(51)Int. Cl. :

*D21C5/00 (2006.01)**D21C5/02 (2006.01)**D21H17/06 (2006.01)**D21H17/66 (2006.01)**D21H17/12 (2006.01)**D21H17/41 (2006.01)**D21H11/14 (2006.01)**D21H21/14 (2006.01)**D21H21/36 (2006.01)*

(30)優先權：2015/08/27 芬蘭

20155612

(71)申請人：凱米拉公司 (芬蘭) KEMIRA OYJ (FI)

芬蘭

(72)發明人：海塔內米 馬堤 HIETANIEMI, MATTI (FI)；艾克曼 賈克寇 EKMAN, JAAKKO (FI)；卡皮 亞斯科 KARPPI, ASKO (FI)；科拉里 馬寇 KOLARI, MARKO (FI)

(74)代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 27 頁

(54)名稱

處理在紙漿、紙及紙板製程中的澱粉之方法

A METHOD FOR TREATING STARCH IN PULP, PAPER AND BOARD MAKING PROCESSES

(57)摘要

本發明關於一種處理在紙漿、紙及紙板製程中的澱粉之方法，在此方法中使用再生纖維作為原料，其中將該再生纖維材料在打漿機中製漿，及得到包含水相、及分散於該水相中的至少再生纖維與澱粉之紙漿流。該方法包含以下步驟：- 將澱粉酶酵素抑制劑及/或至少一種殺生物劑加入包含澱粉之紙漿流或水性製程流，以防止澱粉降解，及- 將(甲基)丙烯醯胺與陽離子性及陰離子性單體進行共聚合而得到的兩性聚合物，加入包含澱粉之紙漿流或水性製程流，以將澱粉黏合至纖維。

The invention relates to a method for treating starch in pulp, paper and board making processes, in which processes recycled fibre material is used as raw material wherein the recycled fibre material is pulped in a pulper and obtaining a pulp flow comprising an aqueous phase and at least recycled fibres and starch dispersed in the aqueous phase. The method comprising the following steps: - adding amylase enzyme inhibitor and/or at least one biocide to pulp flow or to an aqueous process flow comprising starch for preventing starch degradation, and - adding an amphoteric polymer obtained by copolymerisation of (meth) acrylamide with cationic and anionic monomers to pulp flow or to an aqueous process flow comprising starch for binding starch to the fibres.

發明摘要

※ 申請案號：| 0 5 1 2 1 2 2 8

※ 申請日： 105. 7. 05

※IPC 分類：

D21C5/00(2006.01)
D21C5/02(2006.01)
D21H17/06(2006.01)
D21H17/66(2006.01)
D21H17/12(2006.01)
D21H17/41(2006.01)
D21H11/14(2006.01)
D21H21/14(2006.01)
D21H21/36(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

處理在紙漿、紙及紙板製程中的澱粉之方法

A METHOD FOR TREATING STARCH IN PULP, PAPER AND BOARD MAKING PROCESSES

【中文】

本發明關於一種處理在紙漿、紙及紙板製程中的澱粉之方法，在此方法中使用再生纖維作為原料，其中將該再生纖維材料在打漿機中製漿，及得到包含水相、及分散於該水相中的至少再生纖維與澱粉之紙漿流。該方法包含以下步驟：

- 將澱粉酶酵素抑制劑及/或至少一種殺生物劑加入包含澱粉之紙漿流或水性製程流，以防止澱粉降解，及
- 將(甲基)丙烯醯胺與陽離子性及陰離子性單體進行共聚合而得到的兩性聚合物，加入包含澱粉之紙漿流或水性製程流，以將澱粉黏合至纖維。

【英文】

The invention relates to a method for treating starch in pulp, paper and board making processes, in which processes recycled fibre material is used as raw material wherein the recycled fibre material is pulped in a pulper and obtaining a pulp flow comprising an aqueous phase and at least recycled fibres and starch dispersed in the aqueous phase. The method comprising the following steps:

- adding amylase enzyme inhibitor and/or at least one biocide to pulp flow or to an aqueous process flow comprising starch for preventing starch degradation, and
- adding an amphoteric polymer obtained by copolymerisation of (meth)acrylamide with cationic and anionic monomers to pulp flow or to an aqueous process flow comprising starch for binding starch to the fibres.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：

無。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

處理在紙漿、紙及紙板製程中的澱粉之方法

A METHOD FOR TREATING STARCH IN PULP, PAPER
AND BOARD MAKING PROCESSES

【技術領域】

【0001】本發明關於一種依照以下提出的申請專利範圍獨立項前文，處理在紙漿、紙及紙板製程中的澱粉之方法。

【先前技術】

【0002】再生纖維材料常被使用來作為紙或紙板之原料。除了纖維，再生纖維材料包含許多其他物質。一般而言，再生纖維材料包含澱粉，其具有低分子量。此澱粉一般源自紙或紙板之表面上漿，且其因無電荷而貧乏地保留在纖維上。亦可能有少量具有陽離子性及陰離子性電荷之澱粉。由於澱粉小而在篩分時無法有效分離。因此低分子量澱粉殘留在製漿及製紙製程之水循環，或者其隨篩分流出液一起被移除至廢水處理。在水循環中，澱粉提高微生物生長之風險，因為其為適合各種微生物之營養物質。微生物會影響製紙之化學功能及/或最終產物之品質。高微生物活性可降低 pH，且對濕端化學有明顯的影響。高微生物活性亦可產生強烈的臭味，其對操作人員為公害或甚至危險，亦破壞包裝級產物品質。在槽及機器框架之表面上形成的殘渣、生物膜導致

紙缺陷，如斑點及洞，或者當渣塊腐化時紙網斷裂。在廢水處理中，低分子量澱粉增加欲處理水之 COD 負載，因此其提高廢水處理成本。

【0003】再生纖維材料中的低分子量澱粉量可能相當高，例如再生纖維總重量之 1-6%。當澱粉在製漿製程期間遺留在水循環中時，製程產率自然降低。因此，防止澱粉富集於水循環且輔助其保留於再生纖維之製程，提供許多優點。

【0004】澱粉酶為催化澱粉降解之酵素。其由許多種微生物製造，真菌及細菌均有。如上所述，紙漿、紙及紙板製程中的製程水可含有各種可使用澱粉作為養分之微生物。生長中的微生物在其周圍分泌澱粉酶酵素，且澱粉酶酵素將澱粉分裂成以後微生物可在微生物細胞內部代謝的單醣。微生物生長一般藉由對紙漿、紙及紙板製程之製程水添加殺生物劑而防止。

【0005】過去已知，在紙漿、紙及紙板製程中使用結合 Zn 離子與一種或以上的殺生物劑之殺生物組成物防止或減少澱粉降解，如 WO2013/045638 號專利說明書所提出。然而，因為不帶電澱粉貧乏地保留在纖維上，故受保護免於降解之澱粉最終仍進入廢水流中，因而增加欲處理廢水之 COD 負載。

【發明內容】

【0006】本發明之一目的為減少或甚至排除上述先前技術所出現的問題。

【0007】本發明之目的為提供一種處理在紙漿、紙及紙板製程中的澱粉之方法，此方法可保存及保留澱粉，即可有效率地防止澱粉降解，且可有效率地改良受保護免於降解的澱粉之保留性。

【0008】尤其是本發明之一目的為提供一種在使用再生纖維作為原料時，改良澱粉(尤其是低分子量澱粉)保留性之方法。

【0009】本發明之又一目的為提供一種在將再生纖維材料製漿時，可減少水循環中澱粉(尤其是低分子量澱粉)量之方法。

【0010】為了達成以上提出之目的等，本發明之特徵如隨附申請專利範圍獨立項之特徵部分所提出者。

【0011】本發明之一些較佳具體實施例揭述於其他的申請專利範圍。

【0012】本發明處理在紙漿、紙及紙板製程中的澱粉之典型方法(在此方法中使用再生纖維材料作為原料)為將再生纖維材料(如紙、紙板及/或損紙)在打漿機中製漿，及得到包含水相、及分散於該水相中的至少再生纖維與澱粉之紙漿流，該方法包含至少以下步驟：

- 將澱粉酶酵素抑制劑及/或至少一種殺生物劑加入包含澱粉之紙漿流或水性製程流，以防止澱粉降解，及
- 將(甲基)丙烯醯胺與陽離子性及陰離子性單體進行共聚合而得到的兩性聚合物，加入包含澱粉之紙漿流或水性製程流，以將澱粉黏合至纖維。

【0013】 依照本發明之方法係基於首先使用澱粉酶酵素抑制劑及/或殺生物劑防止澱粉降解，其次對包含澱粉之紙漿流或水性製程流添加包含陽離子性及陰離子性單體之兩性聚合物，而改良受保護澱粉之保留性。現已發現，所提出的兩性聚合物在被加入結合澱粉酶酵素抑制劑及/或一種或以上的殺生物劑之含澱粉紙漿或製程流中時有效作用。尤其是再生紙漿中的低分子量澱粉可因添加該兩性聚合物而黏聚，形成大到足以保留在纖維上或所形成的紙網之黏聚物。此外，以該兩性聚合物形成的黏聚物具有有助於將其保留在纖維上的表面電荷。纖維上的澱粉保留可藉由對紙漿流或製程流添加陽離子性絮凝劑與兩性聚合物而進一步改良。亦已發現，所提出的組合提供紙或紙板乾燥強度之預料外的改良。當澱粉於纖維之保留性被改良時，亦可改良製紙之運作力及脫水力。現已注意到，當依照本發明添加該澱粉酶酵素抑制劑及/或殺生物劑及兩性聚合物時，循環製程水中的澱粉量明顯減少。此外，當再生纖維材料中的更多澱粉可被保留於纖維，因而保留於所形成的紙板或紙網時，總製程產率改良。因此，所提出的組合減少對製程添加新澱粉之需求，亦降低欲處理廢水之 COD 負載。

【0014】 當使用本發明之方法實質上抑制澱粉降解且改良保留性時，亦改良所形成的紙或紙板之強度性質。強度改良帶來許多可能的益處，例如降低精製之能量消耗而不損失強度，降低紙或紙板之基本重量(克/平方米)而維持相同的強度，及可增加再生纖維材料在最終產物

中的使用。此外可使用低品質纖維材料，其當然降低材料成本。亦可降低欲添加的表面上澱粉量，因此由於較少乾燥上的需求，亦可提高製紙或製紙板機之生產速率。

【0015】 依照本發明之一具體實施例的使用再生纖維材料作為原料而製造紙、紙巾、紙板等之典型方法包含以下步驟：

- 將再生纖維材料(如再生紙、紙板等及/或損紙)在打漿機中製漿，及得到包含水相、及分散於該水相中的至少再生纖維與澱粉之紙漿流；
- 將澱粉酶酵素抑制劑及/或至少一種殺生物劑加入包含澱粉之紙漿流或水性製程流；
- 將兩性聚合物加入包含澱粉之紙漿流或水性製程流；
- 使該兩性聚合物與澱粉相互作用，視情況形成凝集體；及
- 在添加該兩性聚合物之後，對任何包含相互作用的該兩性聚合物之流，添加至少一種陽離子性絮凝劑，及形成具有含澱粉黏聚物之經處理流；
- 將至少部分之該凝集體及/或該黏聚物保留於該纖維或所形成的紙網。

【0016】 依照本發明之一較佳具體實施例，當從該製程流之濾液測量 COD 值時，經處理流之 COD 值比在添加該兩性聚合物結合澱粉酶酵素抑制劑及/或至少一種殺生物劑之前的水性製程流之 COD 值降低至少 5%，較佳為至少 10%，更佳為至少 20%。

【0017】在本申請案中，再生纖維材料係指包含纖維及澱粉，視情況亦包含其他組分之再生紙及/或再生紙板等。再生纖維材料亦指源自製紙或紙板之任何步驟成爲不良材料之損紙。應了解，紙漿及紙漿流包含水相、及包括纖維及其他可能固體之固態材料相。

【0018】在本發明之方法中，澱粉主要源自再生纖維材料。

【0019】在本發明之一典型具體實施例中，澱粉爲低分子量澱粉。在本申請案中，術語「低分子澱粉」、「低分子量澱粉」、及「具有低分子量之澱粉」爲可相互交換且其作爲彼此的同義字。再生紙漿中的低分子量澱粉通常來自表面上漿，且其一般爲氧化澱粉、酸改質澱粉、酵素改質澱粉、或熱改質澱粉，其中澱粉已以控制方式降解而具有所欲分子量。低分子量澱粉可爲例如重量平均爲 100,000-5,000,000 克 / 莫耳，更常爲 200,000-4,000,000 克 / 莫耳之範圍的氧化表面澱粉。或者，低分子量澱粉可爲重量平均爲 30,000-3,000,000 克 / 莫耳，更常爲 40,000-2,000,000 克 / 莫耳之範圍的酸改質或酵素改質表面澱粉。一般而言，將再生纖維材料製漿而得到的紙漿包含得自不同來源之低分子量澱粉。其表示所述方法中的低分子澱粉可包含氧化表面澱粉及酸改質、酵素改質表面澱粉及/或熱改質澱粉。

【0020】表面上漿澱粉可基於蒸煮澱粉之黏度而指定，在 70°C 的 10% 濃度之黏度程度一般爲 15-400 mPas 之間，更常爲 20-300 mPas 之間。酵素改質澱粉之電荷

密度非常低，在 pH 7 相當接近零，例如 -0.05 至 0 毫當量/克完全澱粉之間。相較於酵素改質澱粉，氧化澱粉一般較具陰離子性，經計算為約 -0.3 至 -0.01 毫當量/克，更常為 -0.2 至 -0.02 毫當量/克完全澱粉。

【0021】澱粉酶酵素抑制劑可為任何抑制澱粉酶酵素形成或將其去活化之物質，如鋅抑制劑。

【0022】依照本發明之一較佳具體實施例，該澱粉酶酵素抑制劑包含鋅離子。鋅離子來源可為無機或有機鋅化合物，尤其是無機或有機鋅鹽。較佳為該鋅離子來源選自 ZnBr_2 、 ZnCl_2 、 ZnF_2 、 ZnI_2 、 ZnO 、 Zn(OH)_2 、 ZnS 、 ZnSe 、 ZnTe 、 Zn_3N_2 、 Zn_3P_2 、 Zn_3As_2 、 Zn_3Sb_2 、 ZnO_2 、 ZnH_2 、 ZnC_2 、 ZnCO_3 、 $\text{Zn(NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn(ClO}_3)_2$ 、 ZnSO_4 、 $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 ZnMoO_4 、 ZnCrO_4 、 $\text{Zn(AsO}_2)_2$ 、 $\text{Zn(AsO}_4)_2$ 、 $\text{Zn(O}_2\text{CCH}_3)_2$ 、或鋅金屬、或其組合。較佳為鋅鹽 ZnCl_2 、 ZnBr_2 、 ZnSO_4 、與 $\text{Zn(O}_2\text{CCH}_3)_2$ 。

【0023】對紙漿流或對水性製程流添加至少一種殺生物劑而控制微生物生長，可防止生長的微生物新產生澱粉酶酵素。該殺生物劑可為任何適合減少製程中微生物數量之殺生物劑。依照本發明之一具體實施例，該殺生物劑可為氧化殺生物劑或非氧化殺生物劑。

【0024】在本發明之一具體實施例中，該非氧化殺生物劑可包括戊二醛、2,2-二溴-3-腈基丙醯胺 (DBNPA)、2-溴-2-硝基丙-1,3-二醇 (Bronopol)、四級銨化合物、胺甲酸酯、5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮 (CMIT)、2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮 (MIT)、1,2-二溴-2,4-二氰基丁烷、貳(三

氯甲基) 磺、2-溴-2-硝基苯乙烯、4,5-二氯-1,2-二硫醇-3-酮、2-正辛基-4-異噻唑啉-3-酮、1,2-苯并異噻唑啉-3-酮、鄰苯二甲醛、四級銨化合物(="quats")(如氯化正烷基二甲基苄基銨、氯化二癸基二甲基銨(DDAC)、或氯化烯基二甲基乙基銨)、胍、二胍、吡硫鎘鎂、胺甲酸 3-碘丙炔基-N-丁酯、磷鹽(如硫酸肆羥甲基磷(THPS))、邁隆(dazomet)、2-(硫氰基甲硫基)苯并噻唑、貳硫氰酸亞甲酯(MBT)、及其組合。較佳的非氧化殺生物劑選自戊二醛、2,2-二溴-3-脞基丙醯胺(DBNPA)、2-溴-2-硝基丙-1,3-二醇(Bronopol)、四級銨化合物、胺甲酸酯、5-氯-2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮(CMIT)、與 2-甲基-4-異噻唑啉-3-酮(MIT)。

【0025】依照本發明之一具體實施例，該氧化殺生物劑可包括選自以下之氧化劑：氯、次氯酸鹼金與鹼土鹽、次氯酸、氯化異三聚氰酸鹽、溴、次溴酸鹼金與鹼土鹽、次溴酸、氯化溴、二氧化氯、臭氧、過氧化氫、過氧基化合物(如過乙酸、過甲酸、過碳酸鹽、或過硫酸鹽)、鹵化尿囊素(例如單鹵二甲基尿囊素，如單氯二甲基尿囊素，或二鹵二甲基尿囊素，如氯溴二甲基尿囊素)、單氯胺、單溴胺、二鹵胺、三鹵胺、或其組合。該氧化劑可結合視情況經取代的 N-氫化合物，其可選自銨鹽、氨、尿素、尿囊素、異噻唑啉-1,1-二氧化物、乙醇胺、吡咯啉酮、2-吡咯啉酮、乙烯脲、N-羥甲基脲、N-甲基脲、乙醯脲、吡咯、吡啶、甲醯胺、苯甲醯胺、乙醯胺、咪唑啉、或嗎啉。特別適合的氧化殺生物劑可包括以氧化

劑反應的銨鹽，例如溴化銨或硫酸銨或胺甲酸銨，或任何其他以氧化劑反應的銨鹽，例如次氯酸鹽，或以氧化劑反應的尿素，例如次氯酸鹽。較佳的氧化殺生物劑選自結合氧化劑之單氯胺(MCA)、二氧化氯、過甲酸(PFA)、過乙酸、次氯酸鹼金與鹼土鹽、及 N-氯化化合物。

【0026】殺生物劑係以有效降低微生物生長，繼而減少新澱粉酶酵素產生，因而減少或防止澱粉降解之量使用。欲用於澱粉酶酵素抑制劑(如鋅離子)之量及殺生物劑依欲處理的含澱粉紙漿流或製程流、及所使用的殺生物劑型式而定。

【0027】在本發明之一具體實施例中，該鋅來源可以在欲處理的含澱粉紙漿流或製程流中，提供約 0.1 至 1000 ppm，較佳為約 1 至 500 ppm，更佳為約 2 至 100 ppm，且甚至更佳為約 5 至 20 ppm 之 Zn^{2+} 離子之量使用。

【0028】在本發明之一具體實施例中，該氧化殺生物劑較佳為以在欲處理的含澱粉紙漿流或製程流中，提供按氧化殺生物劑之活性化合物含量計為約 0.1 至 100 ppm，較佳為約 0.1 至 50 ppm，更佳為約 0.1 至 15 ppm，且甚至更佳為約 0.5 至 10 ppm 之濃度之量使用。

【0029】依照本發明之一具體實施例，該非氧化殺生物劑較佳為以在欲處理的含澱粉紙漿流或製程流中，按非氧化殺生物劑之活性化合物含量計為約 0.1 至 1000 ppm，較佳為約 1 至 500 ppm，更佳為約 5 至 100 ppm 之量使用。

【0030】在本發明之一具體實施例中，將澱粉酶酵素抑制劑及至少一種殺生物劑加入紙漿流或製程流。依照本發明之一具體實施例，該 Zn 離子及氧化殺生物劑可以約 1:1 至 100:1 的比例使用。在一較佳具體實施例中，該 Zn 離子及氧化殺生物劑以按成分重量計為約 1:10 至 100:1，較佳為約 1:5 至 20:1，更佳為約 1:2 至 5:1 的比例存在。依照本發明之一具體實施例，該 Zn 離子及非氧化殺生物劑可以約 1:10 至 10:1 的比例使用。在一較佳具體實施例中，該 Zn 離子及非氧化殺生物劑以按成分重量計為約 1:20 至 20:1，較佳為約 1:10 至 10:1，更佳為約 1:5 至 5:1 的比例存在。

【0031】依照本發明之兩性聚合物包含至少一種陽離子性及陰離子性單體。依照本發明之一具體實施例，該兩性聚合物由陽離子性、陰離子性、及非離子性單體組成。

【0032】依照本發明之一較佳具體實施例，該兩性聚合物為兩性聚丙烯醯胺，其係將丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺與陰離子性及陽離子性單體一起共聚合而得到。較佳為兩性聚丙烯醯胺係將丙烯醯胺與陰離子性及陽離子性單體一起共聚合而得到。在本發明之內文中，術語「兩性聚丙烯醯胺」表示在 pH 7 之水溶液中，陽離子性基及陰離子性基均存在之聚丙烯醯胺。

【0033】依照本發明之一具體實施例，該兩性聚丙烯醯胺之質量平均分子量可為 1,000,000-12,000,000 克/莫耳之範圍。依照本發明之一典型具體實施例，該兩性聚

丙烯醯胺之質量平均分子量可為 1,500,000-6,000,000 克/莫耳，較佳為 2,500,000-4,500,000 克/莫耳，更佳為 2,700,000-4,300,000 克/莫耳之範圍。現已觀察到，當兩性聚丙烯醯胺之平均分子量超過 1,500,000 克/莫耳時，其在纖維之間提供良好的附接及橋接。因此，依照本發明之一具體實施例，該兩性聚丙烯醯胺之質量平均分子量超過 1,500,000 克/莫耳。使用質量平均分子量超過 1,500,000 克/莫耳，較佳為 1,500,000-12,000,000 克/莫耳之範圍的兩性聚丙烯醯胺，在製紙製程中得到如保留性及排水改良的益處。兩性聚丙烯醯胺亦因改良澱粉對纖維之黏合而影響紙強度。在本申請案中，使用「質量平均分子量」之值說明聚合物鏈長度的幅度。質量平均分子量值係以已知方式，在 25°C 於 1N NaCl 使用烏氏 (Ubbelohde) 毛細管黏度計測量的本質黏度結果計算。選擇合適的毛細管，且在本申請案之測量中使用常數 $K=0.005228$ 之烏氏毛細管黏度計。然後使用馬克-霍溫克 (Mark-Houwink) 方程式 $[\eta]=K \cdot M^a$ ，由本質黏度結果計算平均分子量，其中 $[\eta]$ 為本質黏度， M 為分子量 (克/莫耳)，及 K 與 a 為 Polymer Handbook，第四版，第 2 卷，編輯者：J. Brandrup、E.H. Immergut、與 E.A. Grulke，John Wiley & Sons, Inc., USA, 1999，第 VII/11 頁所示對聚(丙烯醯胺)之參數。因而參數 K 之值為 0.0191 毫升/克，及參數“ a ”之值為 0.71。在使用條件之參數所得的平均分子量範圍為 490,000-3,200,000 克/莫耳，但是亦使用同一參數說明在此範圍外的分子量幅度。以甲酸將本質

黏度測定用之聚合物溶液之 pH 調整成 2.7，以避免兩性聚丙烯醯胺可能有多離子錯合。

【0034】該兩性聚丙烯醯胺可包含至少 85 莫耳百分比之衍生自丙烯醯胺及/或甲基丙烯醯胺單體的結構單元，及 <15 莫耳百分比之源自陰離子性及陽離子性單體的結構單元。該百分比值係由聚合物總乾重計算。

【0035】依照一具體實施例，該兩性聚丙烯醯胺具有淨陽離子性電荷。其表示兩性聚丙烯醯胺之淨電荷仍為正，即使其含有陰離子性基。陽離子性淨電荷改良兩性聚丙烯醯胺與纖維的相互作用。兩性聚丙烯醯胺之淨電荷係計算成存在的陽離子性與陰離子性基的電荷之和。依照一具體實施例，為了改良澱粉對纖維之黏合，該兩性聚丙烯醯胺中帶電基之 10-90%，較佳為 30-90%，更佳為 50-85%，甚至更佳為 60-80% 為陽離子性。依照本發明，質量平均分子量超過 1,500,000 克/莫耳，且帶有陰離子性與陽離子性電荷之兩性聚丙烯醯胺可將澱粉黏合至纖維，因而促進紙強度。

【0036】該兩性聚丙烯醯胺之總離子性為 2-70 莫耳百分比，較佳為 2-50 莫耳百分比，更佳為 4-30 莫耳百分比，甚至更佳為 6-10 莫耳百分比之範圍。總離子性包括兩性聚丙烯醯胺中所有具有離子性電荷之基，大部分帶電基源自離子性單體，但亦包括其他源自鏈封端劑等之帶電基。現已觀察到，當用於強度強化目的之聚合物的總離子性 <70 莫耳百分比時為有益的，尤其是當聚合物之平均分子量為 1,000,000-12,000,000 克/莫耳，較佳

為 1,500,000-12,000,000 克/莫耳，或 1,500,000-6,000,000 克/莫耳時。

【0037】該兩性聚丙烯醯胺中的陽離子性基可源自選自以下的單體：丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯(ADAM)、氯化[2-(丙烯酸醯氧基)乙基]三甲基銨(ADAM-Cl)、丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯氯化苄基、丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯硫酸二甲酯、甲基丙烯酸 2-二甲胺基乙酯(MADAM)、氯化[2-(甲基丙烯酸醯氧基)乙基]三甲基銨(MADAM-Cl)、甲基丙烯酸 2-二甲胺基乙酯硫酸二甲酯、氯化[3-(丙烯酸醯基胺基)丙基]三甲基銨(APTAC)、氯化[3-(甲基丙烯酸醯基胺基)丙基]三甲基銨(MAPTAC)、與氯化二烯丙基二甲基銨(DADMAC)。較佳為該兩性聚丙烯醯胺中的陽離子性基可源自選自以下的單體：氯化[2-(丙烯酸醯氧基)乙基]三甲基銨(ADAM-Cl)、氯化[3-(丙烯酸醯基胺基)丙基]三甲基銨(APTAC)、與氯化[3-(甲基丙烯酸醯基胺基)丙基]三甲基銨(MAPTAC)。更佳為該陽離子性單體為氯化[2-(丙烯酸醯氧基)乙基]三甲基銨(ADAM-Cl)。

【0038】該兩性聚丙烯醯胺中的陰離子性基可源自選自以下的單體：不飽和單或二羧酸，如丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、伊康酸、烏頭酸、中康酸、檸康酸、巴豆酸、異巴豆酸、白芷酸、或甘菊花酸。較佳為該陰離子性基源自丙烯酸或伊康酸。

【0039】用於本發明方法之兩性聚合物亦可為乙烯胺與丙烯酸的共聚物、及其衍生物或鹽、或陽離子性化羧甲基纖維素(CMC)。

【0040】依照本發明之一具體實施例，亦可將至少一種陽離子性絮凝劑加入包含低分子量澱粉之紙漿流或水性製程流，以改良澱粉於纖維之保留性。在本申請案中，術語「絮凝劑」及「固定劑」為可相互交換且其作為彼此的同義字。一般而言，當低分子量澱粉黏合或附接於兩性聚合物或被吸收在兩性聚合物上時，在添加兩性聚合物之後添加陽離子性絮凝劑，使得絮凝劑接觸所形成的黏聚物。

【0041】依照本發明之一具體實施例，該陽離子性絮凝劑之電荷密度在 pH 7 測定為至少 2 毫當量/克活性物質。

【0042】依照本發明之一具體實施例，該絮凝劑選自由以下所組成的群組：膨土、膠態氧化矽、及習知製紙固定劑，如氯化聚二烯丙基二甲基銨(poly-DADMAC)或多胺、聚乙烯胺(PVAm)、陽離子性聚丙烯醯胺(C-PAM)、聚乙亞胺(PEI)、聚醯胺基胺-表氯醇(PAAE)、聚氯化鋁、明礬、氯化甲基丙烯醯胺基丙基三甲基銨(MAPTAC)、及其混合物。較佳為該絮凝劑為聚氯化鋁。

【0043】該絮凝劑一般如水性分散液以 50-5000 克/噸紙漿，一般為 80-2000 克/噸紙漿，較佳為 100-1000 克/噸紙漿之量添加，該值示為活性物質之量。

【0044】依照本發明之一具體實施例，其可添加許多種不同的絮凝劑，如二或三種不同的絮凝劑，較佳為在數個分開的進料位置。

【0045】經本發明方法處理的紙漿流或製程流具有一般在 6.5-9 之範圍的 pH，較佳為該紙漿流或製程流之 pH 為約 7。應注意，此 pH 範圍最適合使用兩性聚合物。

【0046】一般而言，澱粉酶酵素抑制劑、殺生物劑、及該兩性聚合物可在含有澱粉，且包括如微生物或自由澱粉酶酵素(其可降解紙漿、紙、及紙板製程中的澱粉)之成分的位置添加。其可被加入損紙系統、紙漿、紙漿儲存槽、進入打漿機之水或打漿機中、水儲存槽、或損紙或紙漿儲存槽前的管線。尤其是本發明之方法可用於含澱粉再生纖維之製漿及/或用於損紙系統。

【0047】澱粉酶酵素抑制劑、殺生物劑、及該兩性聚合物可被直接加入紙漿流，或者其可先被加入水性製程流，其稍後結合紙漿流。亦可將澱粉酶酵素抑制劑、殺生物劑、及該兩性聚合物加入紙漿流及一或數個水性製程流。

【0048】澱粉酶酵素抑制劑及/或殺生物劑可同時或循序連同兩性聚合物加入紙漿流或製程流。在本發明之一具體實施例中，該澱粉酶酵素抑制劑及/或殺生物劑在添加兩性聚合物之前加入。

【0049】早期添加澱粉酶酵素抑制劑及/或至少一種殺生物劑較佳，因為其將低分子澱粉之進一步降解最小化，且可改良低分子澱粉之絮凝，因而改良澱粉於再生纖維之保留性。

【0050】依照本發明之一具體實施例，該至少一種絮凝劑連同該兩性聚合物同時加入，或者在將該兩性聚合物加入紙漿流或製程流之後加入。

【0051】依照本發明之一具體實施例，將紙漿流篩分且將不欲的材料從紙漿流分離。藉由將一部分水相從紙漿流分離成爲排放流，篩分紙漿流被增稠至更高黏度，例如儲存濃度，且在篩分紙漿的增稠步驟之前將兩性聚合物及絮凝劑加入紙漿流，或者可加入來自增稠步驟之排放水流。在紙漿流增稠之前將兩性聚合物及絮凝劑加入紙漿流的情形，其可將其恰在製漿步驟之後、篩分步驟之前、或篩分步驟之後加入。在增稠步驟之前將兩性聚合物及絮凝劑加入紙漿爲有利的，因爲在大部分製程中有效防止澱粉富集於水循環，及將大量澱粉有效保留在纖維上。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

< 實驗 >

【0052】經由以下實施例可較佳地了解本發明，以下實施例係用以例證而非被解讀爲本發明之限制。

〔實施例 1：澱粉降解之抑制〕

【0053】以製紙機條件研究澱粉降解。將來自使用再生纖維之機器的紙板在調節水(pH 7， Ca^{2+} 爲 520 毫克/升，導電度爲 4 mS/公分)中重新打漿，以模擬製紙機損紙系統條件。紙漿漿液之稠度爲 1%。將 1 微升之澱粉酶酵素溶液(α -澱粉酶，A6948，AppliChem)加入 300 毫升之紙漿漿液中。將其分成三份 100 毫升，且將 0、20、或 50 ppm 之鋅加入各份中。參考瓶爲不添加澱粉酶酵素

之紙漿漿液。在 20 小時之接觸時間之後，使用習知碘染色在 610 奈米之吸收度值，測量澱粉濃度。結果示於表 1。

表 1.再生紙漿中澱粉降解的抑制

	澱粉量，A610
對照，無澱粉酶	0.282
澱粉酶，0 ppm 鋅	0.011
澱粉酶，20 ppm 鋅	0.151
澱粉酶，50 ppm 鋅	0.181

【0054】由表 1 可知，在未添加鋅之瓶中，澱粉酶降解了幾乎全部的澱粉。添加 20 與 50 ppm 之鋅保存實驗中的大部分澱粉。

〔實施例 2：澱粉保留性研究〕

【0055】由包含約 5%之表面上漿澱粉(其為經酵素降解的原生玉米澱粉)的歐規耐破紙板製備測試漿液。由自來水以 CaCl_2 將 Ca^{2+} 濃度調整成 520 毫克/升，及以 NaCl 將導電度調整成 4 mS/公分，而製造稀釋水。首先將 2.7 升之稀釋水加熱到 85°C，且對稀釋水添加 100 ppm 之 Zn^{2+} ，其在將紙漿稀釋成 1%稠度時相當於 50 ppm。將耐破紙板切成 2*2 公分平方，且在分解前將切割的耐破紙板在 2%濃度之稀釋水中潤濕 5 分鐘。然後將漿液於 Britt 瓶式分解器中以 30,000 之轉速解體，且為了開始降解澱粉而添加 50 毫升之得自造紙廠之白水，以藉微生物污染紙漿漿液。最後添加稀釋水而將得到的紙漿稀釋成 1%稠度，然後將紙漿冷卻至 25°C，且在製備紙片之前以低速攪拌(Heidolph 100 rpm)儲存 20 小時。

【0056】使用 DDA(得自瑞典 Akribi Kemi Konsulter 之動態排水分析儀)測量澱粉於紙之保留程度及排水。以下列出使用的測試化學物，且在表 3 將對紙漿漿液之測試化學物添加時間表示為開始排水前的負時間。DDA 中的紙漿漿液體積在各測試點為 500 毫升，及 DDA 之攪拌器速度為 1000 rpm。攪拌在排水前 2 秒停止。在開始排水後施加 300 毫巴之真空歷時 30 秒，及引線開口為 0.25 毫米。

【0057】使用的測試化學物為：

PAC： 絮凝劑，聚氯化鋁，鹼性為 40%及 Al 含量為 7.5 重量百分比。

PA： 絮凝劑，市售多胺型陽離子性聚合物 Fennofix 50 (Kemira Oyj)。

AMF-A： 兩性聚合物，MAPTAC、丙烯酸、與丙烯醯胺的共聚物。

AMF-C： 兩性聚合物，ADAM-C1、丙烯酸、與丙烯醯胺的共聚物。

AMF-N： 兩性聚合物，MAPTAC、丙烯酸、與丙烯醯胺的共聚物。

【0058】兩性聚合物之性質示於表 2。將聚合物以 0.5%之濃度溶於水，且在加入測試漿液之前進一步稀釋成 0.17%。

表 2.兩性丙烯醯胺共聚物

	陽離子性單體 [莫耳百分比]	陰離子性單體 [莫耳百分比]	非離子性單體 [莫耳百分比]	分子量 [克/莫耳]
AMF-A	2	7	91	4,000,000
AMF-C	7	2	91	4,000,000
AMF-N	5	5	90	4,000,000

【0059】由 DDA 濾液樣品進行溶解澱粉之測定。將 25 毫升之濾液加入 10 毫升之 10 重量百分比 HCl，且以磁性攪拌器將混合物在 50 毫升燒杯中攪拌 10 分鐘，然後將混合物在具有黑帶濾紙之漏斗中藉重力過濾。將 1 毫升之過濾混合物加入 0.5 毫升之碘試劑，其由 7.5 克/升之 KI+5 克/升之 I₂ 組成。在加入碘溶液後 2 分鐘，藉 Hach Lange DR 900 分光光度計測量在 610 奈米之吸收度值。以加碘前樣品將分光光度計歸零。測量用之校正曲線係使用 C*膜 07311 非離子性降解澱粉而製備。

【0060】以 DDA 濾液澱粉含量之相同方法測定測試紙漿澱粉含量。澱粉保留性係使用方程式： $(\text{紙漿澱粉} - \text{濾液澱粉}) / \text{紙漿澱粉} * 100\%$ 而被計算出。

【0061】此外，使用 ISO 7027 方法藉 HACH 2100 AN IS 濁度計立即測量濾液濁度。

【0062】結果示於表 3。由表 3 可知，添加兩性聚合物及鋅降低濾液濁度且提高澱粉保留性。隨鋅及兩性聚合物添加絮凝劑(如 PAC 或 PA)得到進一步的改良。PAC 絮凝劑改良排水時間、濁度、及澱粉保留性。

表 3.DDA 之澱粉保留性測試

紙漿中的 Zn ²⁺ 體積 ppm	PAC 公斤/噸 Al -600 秒	PA 公斤/噸乾重 -600 秒	AMF-A 公斤/噸乾重 -10 秒	AMF-C 公斤/噸乾重 -10 秒	AMF-N 公斤/噸乾重 -10 秒	排水時間 秒	濾液濁度 NTU	澱粉 保留性 %	保留性 %
0						10.3	908	6	95
50						10.4	882	5	95
50					0.7	12.4	390	15	96
50	0.75					10.2	653	11	94
50	0.75		0.7			6.6	128	22	97
50	0.75			0.7		6.1	108	14	100
50	0.75				0.7	7.3	154	19	98
50		0.5	0.7			10.9	236	16	97
0		0.5	0.7			10.7	255	9	97

〔實施例 3：澱粉保留性研究〕

【0063】在此實施例中，測試紙漿為得自核心紙板廠之厚胚，其使用陽離子性粒狀澱粉，以研究澱粉保留性。使用戊二醛(GL)作為殺生物劑，及使用 Zn 離子作為澱粉酶酵素抑制劑。絮凝劑為市售多胺型陽離子性聚合物 Fennofix 50 (Kemira Oyj)，且其以 1.4 公斤/噸之量使用。所使用的兩性乾燥聚合物產品為 AMF-C，其為 ADAM-C1、丙烯酸、與丙烯醯胺的共聚物。化學物添加量示於表 4。參考樣品不含任何化學添加物。

【0064】首先將纖維胚料以殺生物劑及澱粉酶酵素抑制劑處理。接著在 4 小時之接觸時間之後，在排水前 60 秒將胚料以來自同一紙廠之製程水稀釋成 1%稠度。使用 DDA(得自瑞典 Akribi Kemi Konsulter 之動態排水分析儀)測量澱粉於紙之保留程度及排水性。

【0065】DDA 中的胚料樣品體積在各測試點為 500 毫升，及在排水前將攪拌調整為 1000 rpm。在排水前 60 秒添加絮凝劑，及在排水前 30 秒添加兩性聚合物 AMF-C。攪拌在排水前 2 秒停止。在開始排水後施加 300 毫巴之真空歷時 30 秒，及引線開口為 0.25 毫米。

【0066】如下測定 DDA 濾液之溶解澱粉含量：

將 25 毫升之濾液加入 10 毫升之 10 重量百分比 HCl，且以磁性攪拌器將混合物在 50 毫升燒杯中攪拌 10 分鐘。然後將混合物在具有黑帶濾紙之漏斗中藉重力過濾。將 1 毫升之經過濾的混合物加入 0.5 毫升之碘試劑，其由 7.5 克/升之 KI+5 克/升之 I₂ 組成。在加入碘溶液後

2 分鐘，藉 Hach Lange DR 900 分光光度計測量在 610 奈米之吸收度值。以加碘前之樣品將分光光度計歸零。使用 C*膜 07311 非離子性降解澱粉作為參考而產生澱粉含量之校正方程式。澱粉濃度對吸收度測量值為線性相關，即吸收度增加表示澱粉濃度較高。結果示於表 4。

表 4. 性能實施例 3 之結果

樣品	澱粉，毫克/升	排水時間，秒
參考	435	20.5
GL 25 ppm+Zn 50 ppm	422	20.1
GL 50 ppm+Zn 100 ppm	446	20.1
GL 25 ppm+Zn 50 ppm+1.4 公斤/噸之絮凝劑 +0.7 公斤/噸之 AMF-C	362	16.3
GL 50 ppm+Zn 100 ppm+1.4 公斤/噸之絮凝劑 +0.7 公斤/噸之 AMF-C	375	15.5
GL 25 ppm+Zn 50 ppm+1.4 公斤/噸之絮凝劑 +1.4 公斤/噸之 AMF-C	345	13.7

【0067】表 4 之結果顯示，當與絮凝劑併用時，兩性聚合物產品對澱粉保留性有正面影響，因為濾液中的澱粉量明顯減少。

【0068】本發明不限於以上說明之實施例，其可在申請專利範圍所提出的本發明理念之範圍內修改。

【符號說明】

無。

申請專利範圍

1. 一種處理在紙漿、紙及紙板製程中的澱粉之方法，在此方法中使用再生纖維材料作為原料，其中將該再生纖維材料，如紙、紙板及/或損紙，在打漿機中製漿，得到包含水相、及分散於該水相中的至少再生纖維與澱粉之紙漿流，

其特徵為該方法包含以下步驟：

- 將澱粉酶酵素抑制劑及/或至少一種殺生物劑加入至包含澱粉之紙漿流或水性製程流，以防止澱粉降解，及
- 將(甲基)丙烯酸醯胺與陽離子性及陰離子性單體共聚合而得到的兩性聚合物，加入至包含澱粉之紙漿流或水性製程流，以將澱粉黏合至纖維，其中該兩性聚丙烯醯胺具有超過 1,500,000 克/莫耳之質量平均分子量。

2. 如請求項 1 之方法，其中該澱粉為包含酸之低分子量澱粉或酵素改質表面上漿澱粉。

3. 如請求項 1 或 2 之方法，其中該兩性聚丙烯醯胺之質量平均分子量在 1,500,000-6,000,000 克/莫耳，較佳為 2,500,000-4,500,000 克 / 莫耳，且更佳為 2,700,000-4,300,000 克/莫耳之範圍內。

4. 如以上請求項中任一項之方法，其中該兩性聚丙烯醯胺之淨電荷為陽離子性。

5. 如以上請求項中任一項之方法，其中該兩性聚丙烯醯胺中帶電基之 10-90%，較佳為 30-90%，更佳為 50-85%，甚至更佳為 60-80% 為陽離子性。

6. 如以上請求項中任一項之方法，其中該兩性聚丙烯醯胺之總離子性在 2-70 莫耳百分比，較佳為 2-50 莫耳百分比，更佳為 4-30 莫耳百分比，且甚至更佳為 6-10 莫耳百分比之範圍內。
7. 如以上請求項中任一項之方法，其中該兩性聚丙烯醯胺中的陽離子性基係源自選自以下的單體：丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯(ADAM)、氯化[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨(ADAM-C1)、丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯氯化苄基、丙烯酸 2-(二甲胺基)乙酯硫酸二甲酯、甲基丙烯酸 2-二甲胺基乙酯(MADAM)、氯化[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨(MADAM-C1)、甲基丙烯酸 2-二甲胺基乙酯硫酸二甲酯、氯化[3-(丙烯醯基胺基)丙基]三甲基銨(APTAC)、氯化[3-(甲基丙烯醯基胺基)丙基]三甲基銨(MAPTAC)、與氯化二烯丙基二甲基銨(DADMAC)。
8. 如以上請求項中任一項之方法，其中該兩性聚丙烯醯胺中的陰離子性基係源自選自以下的單體：不飽和單或二羧酸，如丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、伊康酸、烏頭酸、中康酸、檸康酸、巴豆酸、異巴豆酸、白芷酸、或甘菊花酸。
9. 如以上請求項中任一項之方法，其中該澱粉酶酵素抑制劑包含鋅離子。
10. 如以上請求項中任一項之方法，其中
 - 將至少一種陽離子性絮凝劑加入至包含澱粉之紙漿流或水性製程流，以改良澱粉保留性。

- 11.如請求項 10 之方法，其中該陽離子性絮凝劑選自由以下所組成的群組：膨土、膠態氧化矽、及習知製紙固定劑，如氯化聚二烯丙基二甲基銨 (poly-DADMAC) 或多胺、聚乙烯胺 (PVAm)、陽離子性聚丙烯醯胺 (C-PAM)、聚乙亞胺 (PEI)、聚醯胺基胺 - 表氯醇 (PAAE)、聚氯化鋁、明礬、氯化甲基丙烯醯胺基丙基三甲基銨 (MAPTAC)、或其混合物。
- 12.如以上請求項中任一項之方法，其中該殺生物劑及/或澱粉酶酵素抑制劑連同該兩性聚合物同時加入至紙漿流或製程流。
- 13.如以上請求項中任一項之方法，其中該殺生物劑及/或澱粉酶酵素抑制劑在添加該兩性聚合物之前加入至紙漿流或製程流。
- 14.如以上請求項中任一項之方法，其中該兩性聚合物被加入至損紙系統、紙漿、紙漿儲存槽、進入打漿機之水或打漿機中、水儲存槽、或損紙或紙漿儲存槽前的管線。
- 15.如以上請求項中任一項之方法，其中該至少一種絮凝劑連同該兩性聚合物同時加入，或者在將該兩性聚合物加入至紙漿流或製程流之後才加入。