

發明專利說明書 200422311

(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：92130910

※ 申請日期：92.11.5

※IPC 分類：C08F220/14

壹、發明名稱：(中文/英文)

具有至少一個接枝烷氧基或羥基聚伸烷基二醇官能之共聚物作為改良光學增白活化作用之試劑的用途及所獲得之產物

Use of a copolymer having at least one grafted alkoxy or hydroxy polyalkylene glycol function, as agent improving the activation of the optical brightening and products obtained

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

可泰克斯精簡股份有限公司 / COATEX S. A. S.

代表人：(中文/英文)

艾瑞克 艾松 / HESSANT, ERIC

住居所或營業所地址：(中文/英文)

法國 69730 吉奈, 北里昂 Z. I., 安培黑路 35 號

35 rue Ampère, Z. I. Lyon Nord, 69730 Genay, FRANCE

國籍：(中文/英文)

法國 / FRANCE

參、發明人：(共 4 人)

發明人 1

姓名：(中文/英文)

法蘭西斯 杜朋 / DUPONT, FRANÇOIS

住居所地址：(中文/英文)

法國 69004 里昂, 迪羅芙勒街 85 號

85 rue Deleuvre, 69004 Lyon, FRANCE

國 籍：(中文/英文)

法國 / FRANCE

發明人 2

姓 名：(中文/英文)

克利斯提昂 賈桂門特 / JACQUEMET, CHRISTIAN

住居所地址：(中文/英文)

法國 69005 里昂, 亨瑞特路 24 號

24 allée Henriette, 69005 Lyon, FRANCE

國 籍：(中文/英文)

法國 / FRANCE

發明人 3

姓 名：(中文/英文)

雋馬克 蘇歐 / SUAU, JEAN-MARC

住居所地址：(中文/英文)

法國 69480 盧西那, 普諾爾特

Le Parrault, 69480 Lucenay, FRANCE

國 籍：(中文/英文)

法國 / FRANCE

發明人 4

姓 名：(中文/英文)

賈桂斯 蒙谷因 / MONGOIN, JACQUES

住居所地址：(中文/英文)

法國 69650 昆因西歐斯, 櫻秋爾

Enchuel, 69650 Quincieux, FRANCE

國 籍：(中文/英文)

法國 / FRANCE

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項 ☐ 第一款但書或 ☐ 第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎ 本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 法國；2002.11.08；02 14000

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於紙、紡織品、清潔劑與顏料的技術範疇，以及尤其是填充劑與紙塗料色料之領域，其係著眼於改良終產物層次光學增白之活化作用。

本發明首先係關於具有至少一個烷氧基或羥基聚伸烷基二醇官能接枝在至少一個烯鍵式不飽和單體上的水溶性共聚物作為改良終產物光學增白活化作用之試劑的用途。

本發明亦關於改良終產物光學增白活化作用的試劑。

本發明亦關於具有至少一個烷氧基或羥基聚伸烷基二醇官能接枝在至少一個烯鍵式不飽和單體上的水溶性共聚物作為經設計以改良終產物光學增白活化作用並且實施於色素和/或礦物填充劑在水性懸浮液中之分散方法的試劑用途。其亦關於實施該共聚物的分散方法及如此獲得之水性懸浮液。

本發明亦關於該水性懸浮液於製造填充劑和/或塗料色料的用途。其亦關於如此獲得之塗料色料和填充劑。最後，其係關於該填充劑與該塗料色料於製造和/或塗覆紙料的用途。其亦關於如此獲得的紙料。

本發明亦關於具有至少一個烷氧基或羥基聚伸烷基二醇官能接枝在至少一個烯鍵式不飽和單體上的水溶性共聚物作為改良終產物光學增白活化作用並且實施於水性懸浮液中之研磨填充劑和/或礦物色素的試劑之用途。其亦關於實施該共聚物的研磨方法及如此獲得的水性懸浮液。

其亦關於該水性懸浮液於製造填充劑和/或塗料色料的用途。其亦關於由此得到的塗料色料和填充劑。最後其係關於該填充劑與該塗料色料於製造和/或塗覆紙料的用途。其亦關於如此獲得的紙料。

本發明亦關於具有至少一個烷氧基或羥基聚伸烷基二醇官能接枝在至少一個烯鍵式不飽和單體上的水溶性共聚物作為改良終產物之光學增白活化作用並且實施於填充劑製造法中的試劑用途。其亦關於實施該共聚物的填充劑製造法和如此得到的填充劑。其亦關於該填充劑用於製造塗料色料的用途。最後，其係關於如此獲得的紙料。

本發明亦關於具有至少一個烷氧基或羥基聚伸烷基二醇官能接枝在至少一個烯鍵式不飽和單體上的水溶性共聚物作為改良終產物之光學增白活化作用並且實施於塗料色料製造法中的試劑用途。其亦關於實施該共聚物的塗料色料製造法和如此得到的塗料色料。其亦關於該塗料色料用於塗覆紙料的用途。最後，其係關於如此獲得的紙料。

而且，本發明係關於根據本發明之水溶性共聚物作為製造事先分散和/或研磨之礦物物質之懸浮液物之添加物的用途。其亦關於如此獲得的懸浮液在紙料塗料色料製造方面的用途。

最後，本發明係關於根據本發明之水溶性共聚物作為改良紡織品、清潔劑或顏料組成物中光學增白活化作用之添加物的用途，以及關於包含該添加物之紡織品、清潔劑或顏料組成物。

該紙料製造法包含數個階段，包括：使色素和/或礦物填充劑變成淤漿；使用該懸浮液或淤漿製造填充劑和/或塗料色料；使用該塗料色料和填充劑製造和/或塗覆紙料。經由本方法，熟習本技藝者會記得必須獲得能產生光學增白之強烈活化作用，且因此獲得儘可能白的顏色；終產物之白度的增加對於紙的製造商而言是一項主要的考量。這項活化光學增白作用的性質，與增進以上說明的方法進行期間增白作用的已知方法，係經由熟習本技藝者於先前技藝可查到的文件於後續做說明。

在該方法進行的期間，最初將礦物填充劑和/或色素，如碳酸鈣、白雲石、高嶺土、滑石、石膏、氧化鈦、緞光白或氫氧化鋁單獨或以混合物製成淤漿。為此，係利用這些色素和/或礦物填充劑的分散和/或研磨助劑，其仍稱為礦物物質。

必須注意在整個說明當中，吾人所提到的礦物物質、填充劑和/或色素，這些名詞對於本專利申請人具有相同的意義。

這些分散和/或研磨助劑在只要其能使懸浮液流體化的情形中係做為流變修飾劑。藉由使用研磨劑協助之研磨機械作用對於減低顆粒的大小亦有貢獻。亦可利用添加物使其得以調整該礦物物質懸浮液的黏度。

【先前技術】

因此熟習本技藝者知道文件 EP 0 610 534，其說明如何藉由異氰酸酯單體和非質子單體的共聚作用並利用二醇

聚伸烷基單烷基胺類或醚類進行官能化作用來製備聚合物。此種試劑對研磨有機色素尤其有效。

熟習本技藝者亦知道文件 WO 00/77058，其說明以單或二羧酸不飽和衍生物為基礎的共聚物、聚伸烷基二醇之不飽和衍生物的共聚物、不飽和聚矽氧烷化合物或不飽和酯的共聚物。這些共聚物被用作為礦物填充劑懸浮液中的分散劑，這在水泥工業中是值得注意的。

熟習本技藝者亦知道文件 WO 01/96007，其說明一種離子的水溶性共聚物，其具有接枝烷氧基或羥基聚伸烷基二醇官能，其角色是分散和/或協助色素和/或礦物填充劑之研磨。

相似地，熟習本技藝者會知道文件 FR 2 707 182，其解釋如何使用以聚丙烯酸鹽和磷酸鹽為基礎的聚合物使無機色素的懸浮液流體化。

然而，這些文件和出現於先前技藝中的其他文件均未教示烷氧基或羥基聚伸烷基二醇基團的接枝能改良光學增白的活化作用。

然後該色素和/或礦物填充劑的水性懸浮液進入填充劑和/或塗料色料的組成物中。

在填充劑的情形中，該填充劑是在製造紙料之前添加到纖維中；吾人所說添加到團塊中的填充劑，或是在製造填送到造紙機的纖維懸浮液期間的填充劑，係如文件 WO 99/42657 中所指示的。該填充劑可以色素和/或礦物填充劑之懸浮液形式被添加到纖維裡。光學增白劑亦可添加到

纖維裡。這些後來的物質是「被添加到清潔劑或是用來處理紡織品或紙料，以改良其白度」的螢光物質（《科學字典》，牛津大學出版，市場屋書店出版，1999 年），這種白度對於終端使用者而言具有基本的重要性。光學增白劑是一般的均二苯乙烯系分子，其具有吸收部分 UV 波長的發光輻射，以使之在可見光譜中再放射的性質，因此能改良最終產物的白度。這種白度的特徵在於對 457 毫微米波長的紙擴散反射係數，使用和不用 UV 來進行測量，分別標記為 R_{457+UV} 和 R_{457-UV} ，然後可以計算出差 $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ 。這些係數是根據法國標準 NF Q 03-039 利用符合實驗標準 NF Q 03-038 之規格的光譜色度儀測量的。該白度亦可藉由依照標準 ISO / FDIS 11475 所測出的係數 $W(CIE)$ 來做特徵鑑認。

在塗料色料的情形之中，該塗料色料是藉著把某數量的添加物添加到色素和 / 或礦物填充劑的水性懸浮液中來製造的。其尤其利用作為結合劑的乳膠和光學增白劑。最後，可將以光學增白劑的「載劑」或「活化劑」見知的化合物添加到這些物質中，意義在於其能使該增白劑產生活性，從而改良終產物的白度。

以此方式，為了使光學增白活化，因此有一種著名的方法是將某幾種化合物併入紙料塗料色料中，該化合物為例如聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纖維素(CMC)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、酪蛋白或澱粉，這些係說明於文件《塗覆紙類的光學增白》(Allg. Papier-Rundschau, 11 月 5 日, 1982

年，第 44 期，第 1242 頁)之中。相似地，文件《聚乙二醇對於塗料色料的性質和塗覆品質之影響》(Wochbl. Papierfabr, 2 月 15 日，1978 年，第 206 卷，第 3 期，109-112 頁)教示熟習本技藝者如何使用聚乙二醇作為紙料塗料色料中之光學增白的載劑。

熟習本技藝者亦知道文件 JP 60 134096 號，其說明如何利用包含丙烯酸或苯乙烯-丁二烯共聚物為基底之乳膠結合劑、填充劑如碳酸鈣、白堊、滑石、高嶺土或均二苯乙烯系或聚乙二醇化合物之塗料色料來塗覆紙料。這會增進紙料的白度。最後，熟習本技藝者知道文件 EP 1 001 083，其說明包含至少一種聚乙烯醇和至少一種水溶性聚合物之中性或鹼性 pH 之聚合物組成物，其被使用在紙料塗料色料中以改良保水度並且活化終產物的光學增白。

申請人以改良紙料光學增白活化作用的觀點來追求他的研究，他驚訝地發現到在色素和/或礦物填充劑研磨法、色素和/或礦物填充劑分散法、填充劑製造法、塗料色料製造法中，使用具有至少一個接枝烷氧基或羥基聚伸烷基二醇官能在至少一個烯鍵式不飽和單體上的水溶性共聚物，能得有可能改良紙料的光學增白活化作用，從而改良終產物的白度。

【發明內容】

以此方式，根據本發明之水溶性共聚物做為光學增白活化劑的用途的特徵在於該共聚物具有至少一個烷氧基或羥基聚伸烷基二醇官能接枝到至少一個烯鍵式不飽和的單

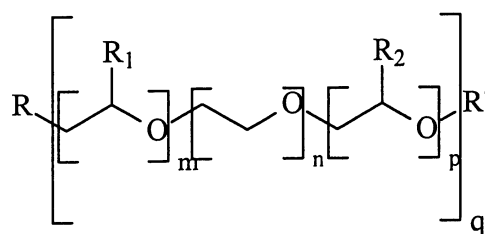
-

基二醇官能接枝在至少一個烯鍵式不飽和單體上的共聚物，從而改良紙料的光學增白活化作用。

因此，根據本發明，該水溶性共聚物包含：

a) 至少一個具有羧酸或二羧酸或磷酸或磷酸或磺酸官能的陰離子單體或其混合物，

b) 至少一個非離子單體，該非離子單體係由至少一個式(I)單體或數個式(I)單體的混合物所組成：



(I)

其中

- m 和 p 代表氧化烯單位數，其少於或等於 150
- n 代表氧化乙烯單位數，其少於或等於 150
- q 代表等於至少 1 且使得 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ ，且較好是使得 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ 的整數，
- R_1 代表氫或甲基或乙基，
- R_2 代表氫或甲基或乙基，
- R 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，優先屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' -二甲基-異丙烯基- β -基胺基甲酸乙酯和烯丙基

胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，

- R'代表氫或具有 1 到 40 個碳原子的烴基，且較好是代表具有 1 到 12 個碳原子的烴基，而更好是代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

c)可能的話，至少一個丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺形式的單體或其衍生物，如 N-[3-(二甲基胺基)丙基]丙烯醯胺或 N-[3-(二甲基胺基)丙基]甲基丙烯醯胺及其混合物，或至少一個非水溶性單體，如丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯、不飽和酯類如甲基丙烯酸 N-[2-(二甲基胺基)乙基]酯或丙烯酸 N-[2-(二甲基胺基)乙基]酯、乙烯類如乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及其衍生物，或至少一個陽離子單體或四級銨，如氯化或硫酸[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、氯化或硫酸[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、氯化或硫酸[3-(丙烯醯胺基)丙基]三甲基銨、氯化或硫酸二甲基二烯丙基銨、氯化或硫酸[3-(甲基丙烯醯胺基)丙基]三甲基銨，或至少一個有機氟化的或有機矽化的單體，或數個這些單體的混合物，

d)可能的話，至少一個具有至少兩個乙烯系不飽和物的單體，在本申請案其餘部分稱之為交聯單體，

成分 a)、b)、c)和 d)的比例總和等於 100%。

該共聚物產生紙料光學增白活化作用之改良。

這項目標的達成要感謝包含以下成分之水溶性共聚物

的使用：

(a)至少一個具有單羧酸或二羧酸或磺酸或磷酸或膦酸或磺酸官能的烯鍵式不飽和陰離子單體或其混合物，

(b)至少一個式(I)的非離子單體，

(c)可能的話，至少一個丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺形式的單體或其衍生物，如 N-[3-(二甲基胺基)丙基]丙烯醯胺或 N-[3-(二甲基胺基)丙基]甲基丙烯醯胺及其混合物，或至少一個非水溶性單體，如丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯、不飽和酯類如甲基丙烯酸 N-[2-(二甲基胺基)乙基]酯或丙烯酸 N-[2-(二甲基胺基)乙基]酯、乙烯類如乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及其衍生物，或至少一個陽離子單體或四級銨，如氯化或硫酸[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、氯化或硫酸[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、氯化或硫酸[3-(丙烯醯胺基)丙基]三甲基銨、氯化或硫酸二甲基二烯丙基銨、氯化或硫酸[3-(甲基丙烯醯胺基)丙基]三甲基銨，或至少一個有機氯化的或有機矽化的單體，或數個這些單體的混合物，

(d)可能的話，至少一個交聯單體，

成分 a)、b)、c)和 d)的比例總和等於 100%。

根據本發明，具有至少一個烷氧基或羥基聚伸烷基二醇官能接枝到至少一個烯鍵式不飽和單體上之水溶性共聚物導致紙料光學增白活化作用改良的用途，其特徵在於該水溶性共聚物係由下列所組成：

至少一個具有單羧酸官能的烯鍵式不飽和陰離子單體



-

- R_2 代表氫或甲基或乙基，

- R 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，優先屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' -二甲基-異丙烯基- β -基胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，

- R' 代表氫或具有 1 到 40 個碳原子的烴基，且較好是代表具有 1 到 12 個碳原子的烴基，而更好是代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

或數種式(I)單體的混合物，

c) 可能的話，至少一個丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺形式的單體或其衍生物，如 N -[3-(二甲基胺基)丙基]丙烯醯胺或 N -[3-(二甲基胺基)丙基]甲基丙烯醯胺及其混合物，或至少一個非水溶性單體，如丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯、不飽和酯類如甲基丙烯酸 N -[2-(二甲基胺基)乙基]酯或丙烯酸 N -[2-(二甲基胺基)乙基]酯、乙烯類如乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及其衍生物，或至少一個陽離子單體或四級銨，如氯化或硫酸[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、氯化或硫酸[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、氯化或硫酸[3-(丙烯醯胺基)丙基]三甲基銨、氯化或硫酸二甲基二烯丙基銨、氯化或硫酸[3-(甲基

—



-

-

-

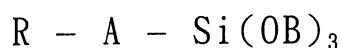
-

鏈或分支的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，或其混合物，

- R_{12} 代表氫或具有 1 到 40 個碳原子的烴基，

- A 和 B 是可能存在的基團，在此情況中，其代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

式 (IIb) 為



其中

- R 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，優先屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' -二甲基-異丙烯基-胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，

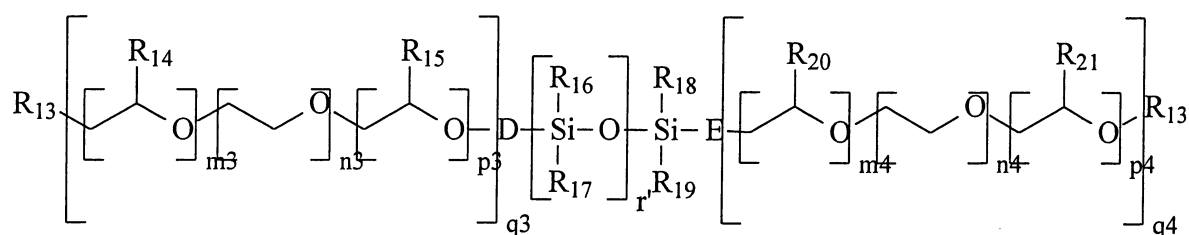
- A 是可能存在的基團，在此情況中，其代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

- B 代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

或數種該單體的混合物，

d) 可能的話，至少一個交聯單體，其係選自 (但非完全地) 於二甲基丙烯酸乙二酯、三羥基丙烷三丙烯酸酯、丙烯酸烯丙酯、順-丁烯二酸烯丙酯、亞甲基-雙-丙烯醯胺、亞甲基-雙-甲基丙烯醯胺、四烯丙氧基乙烷、三烯丙基氰尿酸酯、從多元醇如新戊四醇、山梨糖醇、蔗糖或其他所

製得之烯丙醚類所組成之組群，或選自式(III)的分子：



(III)

其中

- $m3$ 、 $p3$ 、 $m4$ 和 $p4$ 代表氧化烯單位數，其少於或等於 150，

- $n3$ 和 $n4$ 代表氧化乙烯單位數，其少於或等於 150，

- $q3$ 和 $q4$ 代表至少等於 1 且使得 $0 \leq (m3+n3+p3)q3 \leq 150$ 且 $0 \leq (m4+n4+p4)q4 \leq 150$ 的整數，

- r' 代表一個使得 $1 \leq r' \leq 200$ 的數字，

- R_{13} 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，優先屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' 二甲基-異丙烯基- β 基胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，

- R_{14} 、 R_{15} 、 R_{20} 和 R_{21} 代表氫或甲基或乙基，

- R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 代表具有 1 到 20 個碳原子的直鏈或分支的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，或其混合物

- D 和 E 是可能存在的基團，在此情況中，其代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

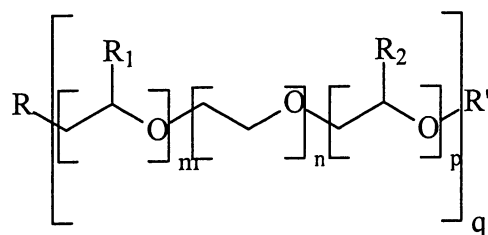
或數種該單體的混合物，

成分 a)、b)、c)和 d)的比例總和等於 100%。

更特別的是，以上提到的共聚物之用途特徵在於該水溶性共聚物係由下列所組成，以重量表示：

a)2%到 95%，且更特別是 5%到 90%的至少一種具有單羧酸官能的烯鍵式不飽和陰離子單體，其選自具有單羧酸官能如丙烯酸或甲基丙烯酸或二元酸半酯如順-丁烯二酸或分解烏頭酸的 C_1 到 C_4 單酯的烯鍵式不飽和單體，或其混合物，或選自具有二羧酸官能如巴豆酸、異巴豆酸、肉桂酸、分解烏頭酸、順-丁烯二酸或羧酸酐如順-丁烯二酸酐的烯鍵式不飽和單體，或選自具有磺酸官能如丙烯磺胺基-甲基-丙烷-磺酸、甲基烯丙基磺酸鈉、乙烯磺酸和苯乙烯磺酸的烯鍵式不飽和單體，或選自具有磷酸官能如乙基磷酸、甲基丙烯酸磷酸乙二酯、甲基丙烯酸磷酸丙二酯、丙烯酸磷酸乙二酯、丙烯酸磷酸丙二酯及其乙氧基化物的烯鍵式不飽和單體，或選自具有膦酸官能如乙基膦酸的烯鍵式不飽和單體，或其混合物，

b)2%到 95%，且更特別是 5%到 90%的至少一種式(I)的非離子性烯鍵式不飽和單體：



(I)

其中

- m 和 p 代表氧化烯單位數，其少於或等於 150，
- n 代表氧化乙烯單位數，其少於或等於 150，
- q 代表等於至少 1 且使得 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ ，且較好是使得 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ 的整數，

- R_1 代表氫或甲基或乙基，

- R_2 代表氫或甲基或乙基，

- R 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，優先屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' -二甲基-異丙烯基- β -基胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，

- R' 代表氫或具有 1 到 40 個碳原子的烴基，且較好是代表具有 1 到 12 個碳原子的烴基，而更好是代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，



- q_1 和 q_2 代表至少等於 1 且使得 $0 \leq (m_1 + n_1 + p_1)q_1 \leq 150$ 且 $0 \leq (m_2 + n_2 + p_2)q_2 \leq 150$ 的整數，

- r 代表一個使得 $1 \leq r \leq 200$ 的數字，

- R_3 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，優先屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' -二甲基-異丙烯基- β -基胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，

- R_4 、 R_5 、 R_{10} 和 R_{11} 代表氫或甲基或乙基，

- R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 代表具有 1 到 20 個碳原子的直鏈或分支的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，或其混合物，

- R_{12} 代表氫或具有 1 到 40 個碳原子的烴基，

- A 和 B 是可能存在的基團，在此情況中，其代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

式 (IIb) 為



其中

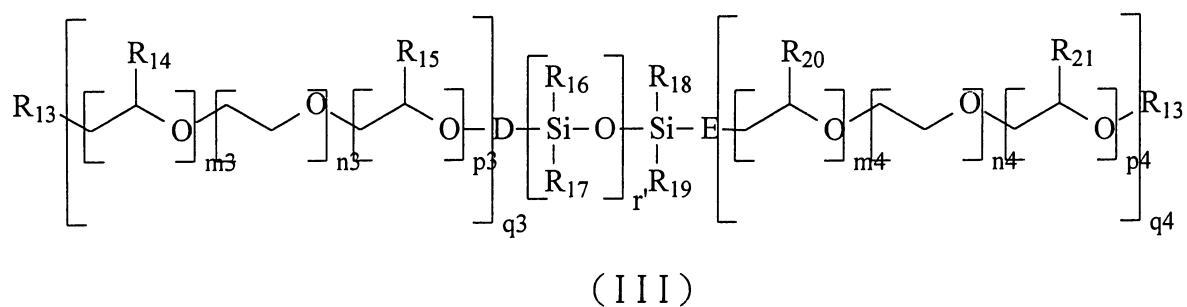
- R 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，優先屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸

乙酯、 α - α' 二甲基-異丙烯基-苄基胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，

- A 是可能存在的基團，在此情況中，其代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

- B 代表具有從 1 到 4 個碳原子的烴基，
或數種該單體的混合物，

d) 0% 到 3% 的至少一個交聯單體，其係選自（但非完全地）於二甲基丙烯酸乙二酯、三羥基丙烷三丙烯酸酯、丙烯酸烯丙酯、順-丁烯二酸烯丙酯、亞甲基-雙-丙烯醯胺、亞甲基-雙-甲基丙烯醯胺、四烯丙氧基乙烷、三烯丙基氰尿酸酯、從多元醇如新戊四醇、山梨糖醇、蔗糖或其他所製得之烯丙基醚類所組成之組群，或選自式(III)的分子：



其中

- m_3 、 p_3 、 m_4 和 p_4 代表氧化烯單位數，其少於或等於 150，

- n_3 和 n_4 代表氧化乙烯單位數，其少於或等於 150，

- q_3 和 q_4 代表至少等於 1 且使得

$0 \leq (m_3 + n_3 + p_3)q_3 \leq 150$ 且 $0 \leq (m_4 + n_4 + p_4)q_4 \leq 150$ 的整數，

- r' 代表一個使得 $1 \leq r' \leq 200$ 的數字，

- R_{13} 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，優先屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' -二甲基-異丙烯基-胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，

- R_{14} 、 R_{15} 、 R_{20} 和 R_{21} 代表氫或甲基或乙基，

- R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 代表具有 1 到 20 個碳原子的直鏈或分支的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，或其混合物，

- D 和 E 是可能存在的基團，在此情況中，其代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

或數種該單體的混合物，

成分 a)、b)、c) 和 d) 的比例總和等於 100%。

【實施方式】

根據本發明所使用的共聚物係藉由已知自由基共聚作用的方法在溶液中、在直接或逆相乳液中、在懸浮液或沉澱物中，在適當溶劑中，在已知催化系統與轉移劑的存在下獲得的，或是藉由控制自由基聚合方法獲得，如已知為可逆加成片段轉移法 (RAFT) 的方法、已知為原子轉移自由

基聚合(ATRP)的方法、已知為氮氧化物所媒介之聚合(NMP)的方法或已知為 Cobaloxime 所媒介之自由基聚合的方法。

這種以酸形式獲得且可能經過蒸餾的共聚物亦可完全或部份被一種或多種具有單價中和官能或多價中和官能之中和劑中和，例如對單價官能而言，選自鹼性陽離子，尤其是鈉、鉀、鋰、銨或一級、二級或三級脂肪胺和/或環狀胺類，例如硬脂醯胺、乙醇胺類(單-、二-、三乙醇胺)、單-和二乙胺、環己胺、甲基環己胺、胺基甲基丙醇、嗎啉所組成群組者，或是對於多價官能而言，選自鹼土二價陽離子，尤其是鎂和鈣，或鋅以及三價陽離子，包括尤其是鋁或某些高價陽離子所組成群組者。每種中和劑之後係根據適合各價數官能之中和速率操作。

根據另一種變異方法，得自共聚反應的共聚物可以根據熟習本技藝者已知的統計或動態學的方法，在完全或部分中和反應之前或之後，藉由一種或多種極性溶劑予以處理並且分成數個相，該極性溶劑屬於由水、甲醇、乙醇、丙醇、異丙醇、丁醇、丙酮、四氫呋喃或其混合物所組成之群組。

然後其中的一個相即等同於根據本發明用作角色是要改良紙料光學增白活化作用之試劑的共聚物。

本發明亦關於該具有至少一個烷氧基或羥基聚伸烷基二醇官能接枝在至少一個烯鍵式不飽和單體上的共聚物，藉之可改良紙料、清潔劑、紡織品與顏料之光學增白活化作用。

因此，根據本發明，角色為改良光學增白活化作用之試劑的特徵在於其為以上提過的水溶性共聚物。

共聚物的比黏度以符號 η_{spe} 表示並且用以下方式來測定。

採用一種聚合物溶液以獲得相當於 2.5 公克經鈉中和之乾聚合物和 50 毫升去礦物質水的溶液。然後，利用放置在恆溫控制 25°C 水浴中之 Baume 常數為 0.000105 之毛細黏度計，吾人測量給定體積之上述含有該共聚物的溶液之流出時間，以及同體積不含該共聚物的去礦物質水之流出時間。然後可由以下關係式定義該比黏度 η_{spe} ：

$$\eta_{spe} = \frac{(\text{聚合物溶液的流出時間}) - (\text{去礦物質水的流出時間})}{\text{去礦物質水的流出時間}}$$

該毛細管一般而言係以純的去礦物質水的流出時間大約為 60 至 100 秒的方式來挑選，因而產生高度精確的比黏度測量結果。

本發明亦關於實施該共聚物的分散方法。

根據本發明的分散方法之特徵在於使用該共聚物，並且尤其是在於使用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.05%至 5%乾重的該共聚物，並且更特別的是在於使用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.1%至 3%乾重的該共聚物。

根據本發明之這種在礦物物質水性懸浮液中分散的方法特徵在於該礦物物質係選自碳酸鈣、白雲石、高嶺土、滑石、石膏、氧化鈦、緞光白或氫氧化鋁、雲母和這些填充劑的混合物，如滑石-碳酸鈣或碳酸鈣-高嶺土混合物，

或碳酸鈣與氫氧化鋁的混合物，或與合成或天然纖維的混合物，或礦物質的共同結構，如滑石-碳酸鈣或滑石-二氧化鈦共同結構，且更特別的是由碳酸鈣如選自大理石、方解石、白堊的天然碳酸鈣或其混合物所組成者。

本發明亦關於實施該共聚物的研磨方法。

根據本發明之這種在礦物物質水性懸浮液中研磨的方法特徵在於使用該共聚物，並且尤其是在於使用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.05%至 5%乾重的該共聚物，並且更特別的是在於其使用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.1%至 3%乾重的該共聚物。

根據本發明之這種在礦物物質水性懸浮液中研磨的方法特徵在於該礦物物質係選自碳酸鈣、白雲石、高嶺土、滑石、石膏、氧化鈦、緞光白或氫氧化鋁、雲母和這些填充劑的混合物，如滑石-碳酸鈣或碳酸鈣-高嶺土混合物，或碳酸鈣與氫氧化鋁的混合物，或與合成或天然纖維的混合物，或礦物質的共同結構，如滑石-碳酸鈣或滑石-二氧化鈦共同結構，且更特別的是由碳酸鈣如選自大理石、方解石、白堊的天然碳酸鈣或其混合物所組成者。

本發明亦關於實施該共聚物的填充劑製造方法。

根據本發明的填充劑製造方法特徵在於使用該共聚物，並且尤其是在於使用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.05%至 5%乾重的該共聚物，並且更特別的是在於使用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.1%至 1%乾重的該共聚物。

本發明亦關於實施該共聚物的塗料色料製造方法。

根據本發明的塗料色料製造方法特徵在於使用該共聚物，並且尤其是在於使用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.05%至 5%乾重的該共聚物，並且更特別的是在於使用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.1%至 3%乾重的該共聚物。根據本發明之共聚物仍稱為礦物物質之經分散和/或研磨和/或具有添加物的填充劑和/或色素的水性懸浮液其特徵在於它們含有該共聚物，並且尤其是在於它們含有相對於填充劑和/或色素總乾重之 0.05%至 5%乾重的該共聚物，並且還更特別的是相對於填充劑和/或色素乾重之 0.1%至 3%乾重的該共聚物。

它們的特徵還有該填充劑和/或色素係選自碳酸鈣、白雲石、高嶺土、滑石、石膏、氧化鈦、緞光白或氫氧化鋁、雲母和這些填充劑的混合物，如滑石-碳酸鈣或碳酸鈣-高嶺土混合物，或碳酸鈣與氫氧化鋁的混合物、或與合成或天然纖維的混合物，或礦物質的共同結構如滑石-碳酸鈣或滑石-二氧化鈦共同結構，或習慣上在造紙工業中實施的任何其他填充劑和/或色素及其混合物。

較好是根據本發明之礦物物質的水性懸浮液特徵在於該礦物性物質是碳酸鈣如選自大理石、方解石、白堊的天然碳酸鈣或其混合物。根據本發明的填充劑特徵在於其包含該共聚物，並且尤其是在於其包含相對於填充劑和/或色素總乾重之 0.05%至 5%乾重的該共聚物，並且更特別的是在於相對於填充劑和/或色素總乾重之 0.1%至 2%乾重的該共聚物。

根據本發明的塗料顏料特徵在於其包含該共聚物，並且尤其是在於其包含相對於填充劑和/或色素總乾重之0.05%至5%乾重的該共聚物，並且更特別的是在於相對於填充劑和/或色素總乾重之0.1%至2%乾重的該共聚物。

根據本發明所製造和/或塗覆之紙料特徵在於其包含該共聚物。

根據本發明的紡織品組成物特徵在於其包含該共聚物。

根據本發明的清潔劑組成物特徵在於其包含該共聚物。

根據本發明的顏料組成物特徵在於其包含該共聚物。

本發明的範圍和利益可藉以下不具有總括性質的實施例而得到更佳的理解。

實施例 1

本實施例係關於根據本發明的共聚物於礦物填充劑分散方法中的用途。其亦關於由此獲得之懸浮液在製造塗料色料的用途，該塗料色料被用以塗覆紙料。本實施例亦關於由此獲得紙張之光學增白與白度的測量。更精確的說，本實施例的目標是要證明根據本發明包含至少一個烷氧基或羥基聚伸烷基二醇官能接枝在至少一個烯鍵式不飽和單體上的水溶性共聚物相較於先前技藝之缺少這種接枝官能的聚合物的效率。

在符合本實施例的試驗之中，第一個步驟是依照熟習本技藝者所熟悉的方法之一將礦物物質的懸浮液分散。

懸浮液的 Brookfield™ 黏度係依以下方法測定。

懸浮液的 Brookfield™ 黏度是利用 RVT 型 Brookfield™ 黏度計，在一個未攪拌的燒杯中，於 23°C 的溫度並且用適當的轉軸以 10 和 100 rpm 兩種旋轉速度測定。在旋轉 1 分鐘以後取得讀數。這樣分別得到兩個 Brookfield™ 黏度測量值，記錄為 μ_{10} 和 μ_{100} 。

讓此試樣放在燒杯中經過八天，測量懸浮液的 Brookfield™ 黏度，此係將 RVT 型 Brookfield™ 黏度計的適當轉軸導入未經攪拌的燒杯中，於 23°C 的溫度及 10 和 100 rpm (μ_{10} 和 μ_{100}) 兩種旋轉速度下進行。在旋轉 1 分鐘以後取得讀數(攪拌前的 Brookfield™ 黏度)。在燒杯經攪拌 5 分鐘以後亦進行同樣的 Brookfield™ 黏度測量(攪拌後的 Brookfield™ 黏度)。

然後使該懸浮液進入塗料色料的組成物中。

在這項實施例中，塗料色料的每一者係藉由將 100 重量份該碳酸鈣研磨懸浮液的乾燥色素、15 重量份苯乙烯-丁二烯乳膠(由 DOW 化學公司銷售，商品名為 DL920™)和 1 重量份的光學增白劑(由 BAYER 公司銷售，商品名為 Blancophor P™)合併而製備的。

該塗料色料的初始黏度可利用和施用於礦物質的水性懸浮液相同的方法來測定。

該塗料色料被用來塗覆由 CASCADES LA ROCHETTE 製造的支撐用紙板的塗層紙張，其白度的特徵用參數 R_{457+UV} 、 R_{457-UV} 、 ΔUV 和 $W(CIE)$ 表示，分別等於 70.3 - 70.0 - 0.3

和 49.4。每一塗覆試驗使用一張 21×29.7 公分的紙板，比重為 223 公克/平方公尺，以待試驗的塗料色料塗覆之。該塗覆是利用具有可更換滾輪的實驗室塗覆器（由 ERICHSEN 公司銷售，商品名為 Mod. KCC 202™）進行。每一張紙板因此係經塗覆成 21 公克/平方公尺，然後在無通風的烘箱中於 50°C 乾燥 5 分鐘。

試驗 1

本試驗說明先前技藝並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.75% 乾重之根據先前技藝的共聚物以分散碳酸鈣的懸浮液，其中 75 重量%的顆粒具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀測定之少於 1 μm 的直徑，具有 72% 的乾物含量。

該共聚物係由（以重量計）70% 丙烯酸和 30% 順-丁烯二酸酐所組成。其具有 1.4 的比黏度且藉由鈉予以中和。

試驗 2

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.75% 乾重之根據本發明的共聚物以分散碳酸鈣的懸浮液，其中 75 重量%的顆粒具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀測定之少於 1 μm 的直徑，具有 72% 的乾物含量。

該共聚物具有 1.2 的比黏度且用鉀予以中和，且其係由下列組成：

a) 13.5% 丙烯酸和 3.5% 甲基丙烯酸

b) 83% 式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=45$

對於試驗 1 和試驗 2 而言，塗料色料之乾物含量、其 pH 和 Brookfield™ 黏度是在 10 和 100 rpm (μ_{10} 和 μ_{100}) 測量的。

最後，根據 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 標準測定塗覆紙板的 R_{457+UV} 和 R_{457-UV} 參數，然後計算差值 $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ ，並且亦根據 ISO/FDIS 11475 標準測定 $W(CIE)$ 參數。

對應於試驗 1 和試驗 2 的結果摘錄在表 I 之中。

表 I

試驗		塗料色料的特徵				塗覆紙板的白度			
先前技藝/ 本發明	編號	NVM (%)	pH	μ_{10}	μ_{100}	R_{457} +UV	R_{457} -UV	ΔUV	W (CIE)
先前技藝	1	64, 8	8, 1	1780	325	88, 9	83, 7	5, 2	92, 4
本發明	2	65, 1	8, 1	5360	860	91, 6	82, 9	8, 7	103, 9

表 I 顯示根據本發明含有分子量為 2000 之接枝甲基丙烯酸甲氧基聚乙二酯官能的共聚物，如試驗 2 中藉由單體 b) 的說明所指出者，其使用對於光學增白的活化作用和塗覆紙板的白度有顯著的改良。

此外，值得注意的是，根據本發明所得到的塗料色料

之 Brookfield™ 黏度與一般工業應用相容。

實施例 2

本實施例係關於根據本發明的共聚物在礦物填充劑研磨法中的用途。其亦關於由此獲得的懸浮液在製造塗料色料中的用途，該塗料色料係用於塗覆紙張。本實施例亦關於由此獲得紙張之光學增白和白度的測量。最後，本實施例的目標是要說明單體 b) 比例對於所塗覆紙張之白度的影響。

在符合本實施例的試驗中，第一個步驟是根據以下方法研磨礦物物質的懸浮液。

- 利用 Dyno-Mill™ 型之具有旋轉葉輪的固定圓筒研磨機，該研磨主體係由直徑介於 0.6 毫米與 1 毫米之間的以鋯為基底的珠子所組成。

- 研磨主體所佔的總體積是 1000 立方公分，而其重量為 2700 公克。

- 研磨室的體積為 1400 立方公分。

- 研磨機的圓周速度為 10 公尺/秒。

- 色素懸浮液以 40 公升/小時的速率循環。

- Dyno-Mill™ 的出口與 200 微米等級的分離器相接合，用該分離器可將研磨所得的懸浮液與研磨主體分離。

- 每次研磨試驗期間的溫度保持在大約 60°C。

該懸浮液的粒度如以下方式測定。

研磨完成 1 小時以後，色素懸浮液樣品的粒度(用小於 2 微米的顆粒之重量%表示)利用 Sedigraph™ 5100 晶粒大

小分析儀測定後，將其回收到燒杯裡。

該懸浮液的 Brookfield™ 黏度是依照實施例 1 說明的方法測定的。

然後使該懸浮液加入塗料色料的組成物中。

在這項實施例中，每一塗料色料是藉由將 100 重量份該碳酸鈣研磨懸浮液的乾燥色素、15 重量份苯乙烯-丁二烯乳膠(由 DOW 化學公司銷售，商品名為 DL920™)和 1 重量份的光學增白劑(由 BAYER 公司銷售，商品名為 Blancophor P™)合併而製備的。

該塗料色料被用於塗覆預先塗覆的紙張。其白度的特徵用參數 R_{457+UV} 、 R_{457-UV} 、 ΔUV 和 $W(CIE)$ 表示，分別等於 88.4 - 85.8 - 2.6 和 89.5。

每一塗覆試驗使用一張 21×29.7 公分的紙板，比重為 96 公克/平方公尺，以待試驗的塗料色料塗覆之。該塗覆是利用具有可更換滾輪的實驗室塗覆器(由 ERICHSEN 公司銷售，商品名為 Mod. KCC 202™)進行。每一張紙板於是經塗覆成 15 公克/平方公尺，然後在無通風的烘箱中於 50°C 乾燥 5 分鐘。

試驗 3

本試驗說明先前技藝並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65% 乾重之根據先前技藝的丙烯酸均聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76% 的乾物含量。

此種均聚物具有 0.64 的比黏度且藉由氫氧化鈣和鈉予以中和。

試驗 4

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 1.08 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 89.8%丙烯酸和 0.2%甲基丙烯酸

b) 10%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=113$

試驗 5

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 1.01 的比黏度且用鈉予以中和，且其係

由下列所組成：

a) 79.6%丙烯酸和 0.4%甲基丙烯酸

b) 20%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=113$

試驗 6

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 1.08 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 69.5%丙烯酸和 0.5%甲基丙烯酸

b) 30%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=113$

試驗 7

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.70%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 1.56 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 8.5%丙烯酸和 1.5%甲基丙烯酸

b) 90%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=113$

試驗 8

本試驗說明先前技藝並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 1%乾重之根據先前技藝的丙烯酸均聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 0.64 的比黏度且用氫氧化鈣和鈉予以中和。

試驗 9

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所

測量到之 1%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 0.64 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 94.5%丙烯酸和 0.5%甲基丙烯酸

b) 5%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=113$

對於所有試驗 3 至 9，礦物物質懸浮液的乾物含量、其 pH 值、其以小於 1 和 2 微米之顆粒的重量百分率為特徵的粒度、其在 $t=0$ 時然後在 $t=8$ 天於 10 和 100 rpm 下測得的 Brookfield™ 黏度(μ_{10} 和 μ_{100})均在攪拌前和攪拌後測定。

最後，根據 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 標準測定塗覆紙板的 R_{457+UV} 和 R_{457-UV} 參數，然後計算差值 $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ ，並且亦根據 ISO/FDIS 11475 標準測定 $W(CIE)$ 參數。

所有相等於試驗 3 和試驗 9 的結果摘錄在表 II 之中。

表II

編號	試驗	聚合物的組成	η_{sp}	乾物含量 (%)	pH	晶粒大小		Brookfield™黏度 (mPa.s) 在 t=0時		Brookfield™黏度 (mPa.s) 在攪拌之前的 t=8天		Brookfield™黏度 (mPa.s) 在攪拌之後的 t=8天		白度			
						%<2 μ m	%<1 μ m	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	R ₄₅₇ +UV	R ₄₅₇ +UV	Δ UV	W (CIE)
3	先前技藝/ 本發明	100%AA	0.64	75.7	9.5	89.8	60.5	510	200	3000	800	470	190	91.4	85.2	6.2	95.5
4	本發明	89.8%AA 0.2%AMA 10%M MePEG5000	1.08	75.9	9.9	85.9	53.3	350	170	2510	640	450	200	92.8	85.2	7.6	97.4
5	本發明	79.6%AA 0.4%AMA 20%M MePEG5000	1.01	76.2	9.8	90.1	60.5	1710	610	20400	2720	2110	700	93.1	85.1	8	98.4
6	本發明	69.5%AA 0.5%AMA 30%M MePEG5000	1.08	75.3	9.9	85.7	55.5	1080	410	9560	1760	1170	430	93.4	84.9	8.5	100.2
7	本發明	8.5%AA 1.5%AMA 90%M MePEG5000	1.56	75.4	8.4	76.1	44.8	1880	740	5000	2020	1660	690	92.8	85.5	7.3	101.2
8	先前技藝	100%AA	0.64	75.8	9.6	90.4	61.3	320	110	1210	510	400	130	91.2	85.4	5.8	95.4
9	本發明	94.5%AA 0.5%AMA 5%M MePEG5000	0.96	75.9	9.4	89.3	58.8	540	220	4440	1110	790	340	93.2	85.3	7.9	98.0

AA表示： 丙烯酸
AMA表示： 甲基丙烯酸
M MePEG5000表示： 分子量5000的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇

表 II 顯示根據本發明用於礦物填充劑研磨法的共聚物能顯著改良塗覆紙料的光學增白活化作用，並且使其白度顯著改良，無論單體 b) 的比例，如試驗編號 4, 5, 6, 和 9 所說明者。

而且，這些結果也證明根據本發明的共聚物能獲得可在無攪拌貯存後作處理之礦物填充劑的懸浮液。

實施例 3

本實施例係關於本發明的共聚物在礦物填充劑研磨法中的用途。其亦關於所得懸浮液在製造塗料色料中的用途，該塗料色料係用於塗覆紙張。本實施例亦關於由此得到的紙張之光學增白與白度的測量。最後，本實施例的目標是要說明接枝烷氧基聚伸烷基二醇鏈之長度（亦即在式 (I) 中為單體 b) 說明一部份的 $(m+n+p)q$ 值）的影響，以及將該烷氧基聚伸烷基二醇基團接枝到聚合物主鏈的分子之化學本性的影響。

在本實施例中，第一步是要完全如實施例 2 所說明的方法研磨礦物物質的懸浮液。其粒度與其 Brookfield™ 黏度係完全依實施例 2 所說明的方法測定。然後將該懸浮液加到完全如實施例 2 所說明的方法調配之塗料色料的組成物中。最後該塗料色料完全依照實施例 2 所說明的方法用於塗覆紙張，塗層重量等於 15 公克/平方公尺。該紙張為 21×29.7 公分之比重 96 公克/平方公尺的預塗覆紙張。其白度的特徵用參數 R_{457+UV} 、 R_{457-UV} 、 ΔUV 和 $W(CIE)$ 表示，分別等於 88.4 - 85.8 - 2.6 和 89.5。

試驗 10

本試驗說明先前技藝並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據先前技藝的丙烯酸均聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

此種均聚物具有 0.64 的比黏度且藉由氫氧化鈣和鈉予以中和。

試驗 11

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 0.84 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 18%甲基丙烯酸

b) 82%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=8$

試驗 12

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 0.78 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 8.3%丙烯酸和 8.7%甲基丙烯酸

b) 83%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=17$

試驗 13

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 1.47 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 17%丙烯酸

b) 77.6%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯基胺基甲酸乙酯基團，是一種甲基丙烯酸乙二酯和二異氰酸酯甲苯的產物

R' 代表甲基

$$(m+n+p)q=113$$

c) 5.4% 丙烯酸乙酯

試驗 14

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65% 乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量% 具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76% 的乾物含量。

該共聚物具有 3.66 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 10% 甲基丙烯酸

b) 90% 式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表 3 個異丙烯基 α, α -二甲基苄基胺基甲酸乙酯基團

R' 代表甲基

$$(m+n+p)q=113$$

對於所有試驗 10 至 14，礦物物質懸浮液的乾物含量

、其 pH 值、其以小於 1 和 2 微米之顆粒的重量百分率鑑認的粒度、其在 $t=0$ 時然後在 $t=8$ 天於 10 和 100 rpm 下測得的 BrookfieldTM 黏度(μ_{10} 和 μ_{100})均在攪拌前和攪拌後測定。

最後，根據 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 標準測定塗覆紙板的 R_{457+UV} 和 R_{457-UV} 參數，然後計算差值 $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ ，並且亦根據 ISO/FDIS 11475 標準測定 $W(CIE)$ 參數。

所有相等於試驗 10 和試驗 14 的結果摘錄在表 III 之中。

表 III

試驗	編號	先前技藝/ 本發明	聚合物的組成	η_{sp}/c	乾物 含量 (%)	pH	晶粒大小		Brookfield™黏 度(mPa.s) 在 t=0時		Brookfield™黏 度(mPa.s) 在攪拌之前 的 t=8天		Brookfield™黏 度(mPa.s) 在攪拌之後 的 t=8天		白度		
							%<2 μm	%<1 μm	μ ₁₀	μ ₁₀₀	μ ₁₀	μ ₁₀₀	μ ₁₀	μ ₁₀₀	R ₄₅₇₊ UV	ΔUV	W (CIE)
	10	先前技藝	100%AA	0.64	76.0	9.4	60.2	37	400	140	670	320	330	130	91.4	84.9	95.7
	11	本發明	18AMA 82%M MePEG350	0.84	75.3	8.8	60.4	35.4	390	290	18750	2030	7540	890	96.5	85.5	110.9
	12	本發明	8.3%AA 8.7%AMA 83%M MePEG350	0.78	75.9	9.0	60.5	32.7	190	150	1440	460	220	160	95.6	85.0	109.5
	13	本發明	17%AA 77.6%MAEG -TDI-MePEG 5000 5.4%AE	1.47	75.3	9.3	63.4	36.9	300	190	3800	820	590	280	96.1	85.0	112.6
	14	本發明	10%AA 90%IDMBI MePEG5000	3.66	75.4	8.6	60.6	33.5	1630	460	12300	1500	2960	740	95.0	85.3	109.0

AA表示： 丙烯酸

AMA表示： 甲基丙烯酸

AE表示： 丙烯酸乙酯

M MePEG350表示： 分子量350的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇

M MePEG750表示： 分子量750的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇

MAEG-TDI-MePEG5000表示： 甲基丙烯酸胺基甲酯，是甲基丙烯酸乙二酯與二異氰酸酯甲苯與分子量5000之甲氧基聚乙二醇的反應產物

M MePEG5000表示： 分子量5000的甲氧基聚乙二醇與三個異丙基α, α'-二甲基苄基異氰酸酯的反應產物

表 III 顯示用於根據本發明用於礦物填充劑研磨法的共聚物能改良塗覆紙張的光學增白活化作用及其白度，一方面因為含有烷氧基聚伸烷基二醇基團的單體 b) 之不同的本性，另一方面因為在如式(I)所說明的單體 b) 之定義中介於 5 和 150 之間的 $(m+n+p)q$ 值。

而且，這些結果也證明根據本發明的共聚物能獲得在無攪拌貯存後作處理之礦物填充劑的懸浮液。

實施例 4

本實施例係關於本發明的共聚物在礦物填充劑研磨法中的用途。其亦關於所得懸浮液在製造塗料色料中的用途，該塗料色料係用於塗覆紙張。本實施例亦關於由此得到的紙張之光學增白與白度的測量。最後，本實施例的目標是要說明選自根據本發明的共聚物成分 c) 和 d) 中的單體之本性的影響。

在本實施例中，第一個步驟是完全如實施例 2 所說明的方法研磨礦物物質的懸浮液。其粒度與其 Brookfield™ 黏度係完全依實施例 2 所說明的方法測定。然後將該懸浮液加到完全如實施例 2 所說明的方法調配之塗料色料的組成物中。最後該塗料色料完全依照實施例 2 所說明的方法用於塗覆紙張，塗層重量等於 15 公克/平方公尺。該紙張為 21×29.7 公分之比重 96 公克/平方公尺的預塗覆紙張。其白度的特徵用參數 R_{457+UV} 、 R_{457-UV} 、 ΔUV 和 $W(CIE)$ 表示，分別等於 88.4 - 85.8 - 2.6 和 89.5。

試驗 15

本試驗說明先前技藝並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.70%乾重之根據先前技藝的丙烯酸均聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

此種均聚物具有 0.64 的比黏度且藉由氫氧化鈣和鈉予以中和。

試驗 16

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.70%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 2.74 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 11.8%的丙烯酸和 16%甲基丙烯酸

b) 69.2%之式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=113$

c) 3%之式(IIb)的單體，其中

R 代表乙烯基

B 代表 甲基

試驗 17

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.70%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 2.88 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 11.8%丙烯酸和 16%甲基丙烯酸

b) 69.2%式(I)的單體，其中：

R_1 代表 氫

R_2 代表 氫

R 代表 甲基丙烯酸基團

R' 代表 甲基

$$(m+n+p)q=113$$

c) 3%之式(IIb)的單體，其中

R 代表 甲基丙烯酸基

A 代表 丙基鏈

B 代表 甲基

試驗 18

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.70%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有

用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 3.52 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 11.8%丙烯酸和 16%甲基丙烯酸

b) 69.2%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=113$

c) 3%之式(IIb)的單體，其中

R 代表甲基丙烯酸基

A 代表丙基鏈

B 代表甲基

試驗 19

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.70%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 1.99 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 11.8%丙烯酸和 16%甲基丙烯酸

b) 69.2%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=113$

c) 3%之式(IIb)的單體，其中

R 代表甲基丙烯酸基

A 代表丙基鏈

B 代表甲基

試驗 20

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.70%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 2.74 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 11.8%丙烯酸和 16%甲基丙烯酸

b) 69.2%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$$(m+n+p)q=113$$

c) 3%之兩個全氟烷基乙基，其包含有 21 個氟原子和 10 個碳原子的單元

試驗 21

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.70%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 2.78 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 11.8%丙烯酸和 16%甲基丙烯酸

b) 68.9%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$$(m+n+p)q=113$$

和 3%之式(I)的單體，其中

R_1 代表甲基

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表丁基

$$(m+n+p)q=32$$

d) 0.3%二甲基丙烯酸乙二酯。

試驗 22

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.70%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 2.80 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 11.8%丙烯酸和 16%甲基丙烯酸

b) 68.9%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=113$

和 3%之式(I)的單體，其中

R_1 代表甲基

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=22$

d) 0.3%之式(III)的單體，其中

R_{13} 代表丙基甲基丙烯酸基團

R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 代表甲基

D 和 E 不存在

$$m_3 = n_3 = p_3 = m_4 = n_4 = p_4 = 0$$

$$r' = 14$$

對於所有試驗 15 至 22，礦物性物質懸浮液的乾物含量、其 pH 值、其以小於 1 和 2 微米之顆粒的重量百分率為特徵的粒度、其在 $t=0$ 時然後在 $t=8$ 天於 10 和 100 rpm 下測得的 Brookfield™ 黏度 (μ_{10} 和 μ_{100}) 均在攪拌前和攪拌後測定。

最後，根據 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 標準測定被塗覆紙板的 R_{457+UV} 和 R_{457-UV} 參數，然後計算差值 $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ ，並且亦根據 ISO/FDIS 11475 標準測定 $W(CIE)$ 參數。

所有相等於試驗 15 和試驗 22 的結果摘錄在表 IV 之中

。

表 IV

試驗	編號		乾物含量 (%)	pH	晶粒大小	Brookfield™ 黏度 (mPa.s) 在 t=0 時		Brookfield™ 黏度 (mPa.s) 在攪拌之前的 t=8 天		Brookfield™ 黏度 (mPa.s) 在攪拌之前的 t=8 天		白度			
						μ ₁₀	μ ₁₀₀	μ ₁₀	μ ₁₀₀	μ ₁₀	μ ₁₀₀	R _{457+UV}	ΔUV	W (CIE)	
先前技藝/ 本發明	15	先前技藝	76.0	9.0	90.1	390	150	1000	360	310	140	91.1	6	93	
	16	本發明	76.5	9.3	79.1	1930	560	16000	2030	1670	570	94.8	9.4	107.1	
本發明	17	本發明	75.4	9.1	78.3	810	320	8480	1340	940	380	95.0	9.6	107.6	
	18	本發明	76.1	9.2	75.8	1890	560	13980	1850	1120	420	98.4	9.4	107	
本發明	19	本發明	75.3	9.0	81.1	750	290	8080	1430	1340	430	95	9.6	107.3	
	20	本發明	76.2	9.3	80.5	2390	680	14880	1900	1960	610	94.8	9.4	107.1	

AA表示： 丙烯酸
AMA表示： 甲基丙烯酸
M MePEG5000表示： 分子量5000的 甲基丙烯酸甲氧基聚乙二酯

表 IV (續)

試驗 編號	先前技藝/ 本發明	聚合物的組成	η_{spc}	乾物 含量 (%)	pH	晶粒大小 %<2 μm %<1 μm	Brookfield TM 黏度 (mPa.s) 在 t=0 時		Brookfield TM 黏度 (mPa.s) 在攪拌之前的 t=8 天		Brookfield TM 黏度 (mPa.s) 在攪拌之前的 t=8 天		白度			
							μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	R_{457+U} V	R_{457+U} UV	ΔUV	W (CIE)
21	本發明	11.8%AA 16%AMA 68.9%M MePEG5000 3%丁氧基甲基丙烯酸酯16OE 16OP 1700 0.3%二甲基丙烯酸乙二酯	2.78	76.3	9.2	82.6 49.9	3460 820	820	15560 2210	4160	1020	93.8	85.4	8.4	104.4	
22	本發明	11.8%AA 16%AMA 68.9%M MePEG5000 3%甲基丙烯醯胺基甲氧基OE 19 OP3 0.3%具有分子量1100之矽氧烷二甲基丙 烯酸酯	2.80	76.4	9.4	78.6 46.5	1980 570	570	11520 1840	1760	580	94.5	85.4	9.1	106.5	

AA 表示： 丙烯酸
AMA 表示： 甲基丙烯酸
M MePEG5000 表示： 分子量5000的 甲基丙烯酸 甲氧基 聚 乙 二 酯
丁氧基 甲基 丙烯酸酯16OE 16OP 1700 表示： 如試驗21說明之本發明的共聚物之b)單體
甲基 丙烯醯胺基 甲氧基OE 19 OP3 表示： 如試驗22說明之本發明的共聚物之b)單體
分子量1100之矽氧烷二甲基 丙 烯 酸 酯 表示： 如試驗22說明之本發明的共聚物之b)單體

表 IV 顯示根據本發明用於礦物填充劑研磨法之共聚物能改良塗覆紙張的光學增白及其白度，此係因根據本發明的共聚物之不同單體 c) 或 d) 之故。

而且，這些結果也證明根據本發明的共聚物能獲得可在無攪拌貯存後作處理之礦物填充劑的懸浮液。

實施例 5

本實施例係關於根據本發明的共聚物在礦物填充劑研磨法中的用途。其亦關於所得懸浮液在製造塗料色料中的用途，該塗料色料係用於塗覆紙張。本實施例亦關於由此得到的紙張之光學增白與白度的測量。最後，本實施例的目標是要說明在固定的單體組成下，根據本發明的共聚物之比黏度的影響。

在本實施例中，第一個步驟是完全如實施例 2 所說明的方法研磨礦物物質的懸浮液。其粒度與其 Brookfield™ 黏度係完全依實施例 2 所說明的方法測定。然後將該懸浮液加到完全如實施例 2 所說明的方法調配之塗料色料的組成物中。最後該塗料色料完全依照實施例 2 所說明的方法用於塗覆紙張，塗層重量等於 15 公克/平方公尺。該紙張為 21×29.7 公分之比重 96 公克/平方公尺的預塗覆紙張。其白度的特徵用參數 R_{457+UV} 、 R_{457-UV} 、 ΔUV 和 $W(CIE)$ 表示，分別等於 88.4 - 85.8 - 2.6 和 89.5。

對於試驗 23 至 28 而言，根據本發明之重量組成是固定的並且等於：

a) 18.6% 丙烯酸和 1.4% 甲基丙烯酸

b) 80%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=113$

試驗 23

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 0.77 的比黏度且用鈉予以中和。

試驗 24

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 1.00 的比黏度且用鈉予以中和。

試驗 25

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有

用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 0.40 的比黏度且用鈉予以中和。

試驗 26

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 2.72 的比黏度且用鈉予以中和。

試驗 27

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 4.79 的比黏度且用鈉予以中和。

試驗 28

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 7.85 的比黏度且用鈉予以中和。

在本實施例中將如試驗 23 至 28 所說明之根據本發明的共聚物與實施例 3 之試驗 10 中說明的先前技藝共聚物做比較。

對於所有試驗 23 至 28，礦物物質懸浮液的乾物含量、其 pH 值、其以小於 1 和 2 微米之顆粒的重量百分率為特徵的粒度、其在 $t=0$ 時然後在 $t=8$ 天於 10 和 100 rpm 下測得的 BrookfieldTM 黏度(μ_{10} 和 μ_{100})均在攪拌前和攪拌後測定。

最後，根據 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 標準測定被塗覆紙板的 R_{457+UV} 和 R_{457-UV} 參數，然後計算差值 $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ ，並且亦根據 ISO/FDIS 11475 標準測定 $W(CIE)$ 參數。

所有相等於試驗 23 和試驗 28 的結果摘錄在表 V 之中。

表 V

試驗	聚合物的組成	η_{sp}	乾物含量 (%)	pH	晶粒大小		Brookfield ^T M黏度 (mPa.s) 在 t=0 時		Brookfield ^T M黏度 (mPa.s) 在攪拌之前 的 t=8 天		Brookfield ^T TM黏度 (mPa.s) 在攪拌之 後的 t=8 天		白度			
					%<2 μm	%<1 μm	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	R ₄₅₇₊ UV	R ₄₅₇₊ UV	ΔUV	W (CIE)
編號	先前技藝/ 本發明															
10	先前技藝	100%AA	0.64	76.0	9.4	60.2	37	400	140	670	320	330	91.4	84.9	6.5	95.7
23	本發明	18.6%AA	0.77	75.5	8.8	47.5	25.5	6380	1220	10800	2090	6680	96.7	84.9	11.8	113.8
24	本發明	1.4%AMA	1.00	75.0	9.1	59.4	34.4	160	140	1880	600	250	96.2	84.8	11.4	112.7
25	本發明		1.40	75.2	9.2	65.3	37.9	270	160	1880	580	320	96.9	84.9	12	114.9
26	本發明		2.72	75.4	9.4	57.2	30.4	810	310	5200	1150	990	96.9	84.8	12.1	115.1
27	本發明		4.79	54.7	9.2	54.7	28.9	1270	360	8660	1220	990	97.3	85.9	11.4	114.7
28	本發明	80%M MePEG5000	7.85	75.5	9.7	52.6	27.4	380	190	4660	970	530	97.8	85.8	12	114.9

AA表示： 丙烯酸

AMA表示： 甲基丙烯酸

M MePEG5000表示： 分子量5000的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二酯

表 V 顯示根據本發明用於礦物填充劑研磨法的共聚物對於範圍自 0.5 至 8 的廣泛比黏度範圍而言，能改良塗覆紙張的光學增白活化作用及其亮度。

而且，這些結果也證明根據本發明的共聚物能獲得可在無攪拌貯存後作處理之礦物填充劑的懸浮液。

實施例 6

本實施例係關於根據本發明的共聚物在礦物填充劑研磨法中的用途。其亦關於所得懸浮液在製造塗料色料中的用途，該塗料色料係用於塗覆紙張。本實施例亦關於由此得到的紙張之光學增白與白度的測量。最後，本實施例係經設計以說明對於固定比例之分子量 5000 的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二酯而言，根據本發明的共聚物之單體組成的影響。

在本實施例中，第一個步驟是完全如實施例 2 所說明的方法研磨礦物物質的懸浮液。其粒度與其 Brookfield™ 黏度係完全依實施例 2 所說明的方法測定。然後將該懸浮液加到完全如實施例 2 所說明的方法調配之塗料色料的組成物中。最後該塗料色料完全依照實施例 2 所說明的方法用於塗覆紙張，塗層重量等於 15 公克/平方公尺。該紙張為 21×29.7 公分之比重 96 公克/平方公尺的預塗覆紙張。其白度的特徵用參數 R_{457+UV} 、 R_{457-UV} 、 ΔUV 和 $W(CIE)$ 表示，分別等於 88.4 - 85.8 - 2.6 和 89.5。

試驗 29

本試驗說明先前技藝並且實施相對於礦物填充劑乾重

所測量到之 0.65%乾重之根據先前技藝的丙烯酸均聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

此種均聚物具有 0.64 的比黏度且藉由氫氧化鈣和鈉予以中和。

試驗 30

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 1.34 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

- a) 8.6%的丙烯酸和 1.4%甲基丙烯酸
- b) 80%之式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表基團

R' 代表甲基

$$(m+n+p)q=113$$

- c) 10%丙烯醯胺

試驗 31

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所

測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 1.24 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 8.6%丙烯酸、1.4%甲基丙烯酸和 10%甲基丙烯酸磷酸乙二酯

b) 80%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=113$

試驗 33

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 1.24 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 8.6%丙烯酸、1.4%甲基丙烯酸和 10%丙烯醯胺基甲基丙烷磺酸

b) 80%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=113$

試驗 34

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物具有 1.92 的比黏度且用鈉予以中和，且其係由下列所組成：

a) 20%甲基丙烯酸

b) 80%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=113$

在本實施例中將如試驗 30 至 33 所說明之根據本發明的共聚物與實施例 3 之試驗 10 中說明的先前技藝共聚物做比較。在本實施例中將如試驗 34 所說明之根據本發明的

共聚物與本實施例之試驗 29 中說明的先前技藝共聚物做比較。事實上，如可在對應的數值表中看到者，其中對於能獲得相似粒度之礦物物質懸浮液的聚合物進行比較。

對於所有試驗 30 至 34，礦物物質懸浮液的乾物含量、其 pH 值、其以小於 1 和 2 微米之顆粒的重量百分率為特徵的粒度、其在 $t=0$ 時然後在 $t=8$ 天於 10 和 100 rpm 下測得的 Brookfield™ 黏度 (μ_{10} 和 μ_{100}) 均在攪拌前和攪拌後測定。

最後，根據 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 標準測定被塗覆紙板的 R_{457+UV} 和 R_{457-UV} 參數，然後計算差值 $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ ，並且亦根據 ISO/FDIS 11475 標準測定 $W(CIE)$ 參數。

所有相等於試驗 30 和試驗 34 的結果摘錄在表 VI 之中。

表 VI

試驗		聚合物的組成	η_{spe}	乾物 含量 (%)	pH	晶粒大小		Brookfield ^T 黏度 (mPa.s) 在 t=0 時		Brookfield TM 黏度 (mPa.s) 在攪拌之前 的 t=8 天		Brookfield ^T 黏度 (mPa.s) 在攪拌之後 的 t=8 天		白度			
編號	先前技藝/ 本發明					%<2 μm	%<1 μm	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	R ₄₅₇₊ UV	R ₄₅₇₊ UV	ΔUV	W (CIE)
10	先前技藝	100%AA	0.64	76.0	9.4	60.2	37	400	140	670	320	330	130	91.4	84.9	6.5	95.7
30	本發明	18.6%AA	1.34	75.4	8.6	62.2	35.9	240	170	2000	720	390	230	97.1	85.1	12	114.9
31	本發明		1.24	75.9	9.0	61.6	34	260	150	1320	570	370	280	97.2	84.7	12.5	115.6
32	本發明		1.38	75.6	9.0	58.7	31.8	300	170	1480	420	280	170	97.0	84.8	12.2	115.0
33	本發明	1.4%AMA	1.24	75.4	8.7	58.7	31.6	210	180	1380	610	350	330	97.1	85.1	12	111.5
29	本發明		0.64	75.7	9.5	82.8	50.0	450	180	2700	600	410	150	91.0	85.0	6.0	95.2
34	本發明		1.92	75.8	8.9	81.2	48.7	1220	450	12900	2040	2920	780	96.8	85.5	11.3	113.8
		80%M MePEG5000															

AA表示： 丙烯酸
AMA表示： 甲基丙烯酸
MAEG磷酸酯： 甲基丙烯酸磷酸乙二酯
AE表示： 丙烯酸乙酯
M MePEG5000表示： 分子量5000的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二酯

表 VI 顯示對於廣泛不同的單體組成，以及固定比例之分子量 5000 的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二酯而言，根據本發明用於礦物填充劑研磨法之共聚物能顯著改良塗覆紙張的光學增白活化作用及其亮度。

而且，這些結果也證明根據本發明的共聚物能獲得可在無攪拌貯存後作處理之礦物填充劑的懸浮液。

實施例 7

本實施例係關於根據本發明的共聚物在礦物填充劑研磨法中的用途。其亦關於所得懸浮液在製造塗料色料中的用途，該塗料色料係用於塗覆紙張。本實施例亦關於由此得到的紙張之光學增白與白度的測量。最後，本實施例的目標是要說明在固定單體組成下，根據本發明的共聚物之比例以及中和作用本性的影響。

在本實施例中，第一個步驟是完全如實施例 2 所說明的方法研磨礦物物質的懸浮液。其粒度與其 Brookfield™ 黏度係完全依實施例 2 所說明的方法測定。然後將該懸浮液加到完全如實施例 2 所說明的方法調配之塗料色料的組成物中。最後該塗料色料完全依照實施例 2 所說明的方法用於塗覆紙張，塗層重量等於 15 公克/平方公尺。該紙張為 21×29.7 公分之比重 76 公克/平方公尺的上色紙張。其白度的特徵用參數 R_{457+UV} 、 R_{457-UV} 、 ΔUV 和 $W(CIE)$ 表示，分別等於 90.9 - 83.8 - 7.1 和 103.6。

對於試驗 36 到 39 以及試驗 41 到 44 而言，根據本發明之共聚物的組成是固定的，以重量表示為：

a) 11.8%的丙烯酸和 16%甲基丙烯酸

b) 72.2%之式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=8$

試驗 35

本試驗說明先前技藝並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據先前技藝的丙烯酸均聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該均聚物當以鈉予以中和時具有 0.64 的比黏度，本試驗以莫耳含量為 70%鈉離子及 30%鈣離子所組成的系統將其中和。

試驗 36

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

此共聚物當以鈉予以中和時具有 1.08 的比黏度，本試驗完全用鉀離子將其中和。

試驗 37

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物當以鈉予以中和時具有 1.08 的比黏度，本試驗以莫耳含量為 70%鈉離子及 30%鈣離子所組成的系統將其中和。

試驗 38

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物當以鈉予以中和時具有 1.08 的比黏度，本試驗以莫耳含量為 50%鈉離子及 50%鎂離子所組成的系統將其中和。

試驗 39

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

此共聚物當以鈉予以中和時具有 1.08 的比黏度，本試驗完全用胺基甲基丙醇將其中和。

試驗 40

本試驗說明先前技藝並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據先前技藝的丙烯酸均聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該均聚物當以鈉予以中和時具有 0.64 的比黏度，本試驗以莫耳含量為 70%鈉離子及 30%鈣離子所組成的系統將其中和。

試驗 41

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

此共聚物當以鈉予以中和時具有 1.08 的比黏度，本試驗並未將其中和（其所有的羧酸官能仍然為酸）。

試驗 42

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm

的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物當以鈉予以中和時具有 1.08 的比黏度，本試驗完全以三乙醇胺將其中和。

試驗 43

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

此共聚物當以鈉予以中和時具有 1.08 的比黏度，本試驗完全以銨離子將其中和。

試驗 44

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物當以鈉予以中和時具有 1.08 的比黏度，本試驗以鉀離子將其總共 50%中和，其官能的 50%則仍然為酸。

對於所有試驗 35 至 44，礦物物質懸浮液的乾物含量、其 pH 值、其以小於 1 和 2 微米之顆粒的重量百分率為特徵的粒度、其在 $t=0$ 時然後在 $t=8$ 天於 10 和 100 rpm 下測得的 Brookfield™ 黏度(μ_{10} 和 μ_{100})均在攪拌前和攪拌後測定。

最後，根據 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 標準測定被塗覆紙板的 R_{457+UV} 和 R_{457-UV} 參數，然後計算差值 $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ ，並且亦根據 ISO/FDIS 11475 標準測定 $W(CIE)$ 參數。

所有對應於試驗 35 和試驗 44 的結果摘錄在表 VII 之中。

表 VII

編號	試驗	聚合物的組成	中和條件	η_{sp}/c	乾物含量 (%)	pH	晶粒大小		Brookfield™ 黏度 (mPa.s) 在 t=0 時		Brookfield™ 黏度 (mPa.s) 在攪拌之前 的 t=8 天		Brookfield™ 黏度 (mPa.s) 在攪拌之後 的 t=8 天		白度			
							% < 2 μm	% < 1 μm	μ ₁₀	μ ₁₀₀	μ ₁₀	μ ₁₀₀	μ ₁₀	μ ₁₀₀	R ₄₅₇₊ UV	R ₄₅₇₊ UV	ΔUV	W (CIE)
35	先前技藝/ 本發明	100%AA	70%Na 30%Ca	0.64	75.5	9.5	90.6	60.4	310	120	2690	600	290	130	94.0	85.4	8356	107.7
36	本發明	11.8%AA	100%K	1.08	75.9	9.1	78.0	49.4	2330	890	18000	4300	7500	1070	95.6	85.1	10.5	110.7
37	本發明	16%AMA	70%Na 30%Ca	1.08	76.0	8.7	81.9	50	2090	560	10200	1470	1690	580	96.0	85.4	10.6	111.2
38	本發明	72.2% MePEG350	50%Na 50%Mg	1.08	76.7	8.9	79.4	47.9	660	280	8440	1340	1220	460	96.0	85.2	10.8	111.9
39	本發明		100% AMP	1.08	75.8	9.2	76.2	45.6	5500	1350	15000	3240	7800	1850	96.3	85.3	11.0	114.5
40	先前技藝	100%AA	70%Na 30%Ca	0.64	75.1	9.5	61.6	36.0	330	120	420	220	230	110	95.0	85.9	10.1	111.2
41	本發明	11.8%AA	未經中和	1.08	75.1	7.7	61.7	34.8	1830	410	3480	780	970	280	96.2	84.9	11.4	113.8
42	本發明	16%AMA	100%TEA	1.08	75.2	8.3	55.2	31.5	550	220	2900	680	970	290	97.0	84.7	11.3	112.0
43	本發明		100%NH4	1.08	75.5	8.6	66	38.5	1340	500	5800	1490	3140	780	96.2	85.1	11.1	112.2
44	本發明	72.2% MePEG350	50%K	1.08	76.3	8.5	66.7	37.6	670	270	3880	830	660	270	96.3	84.9	11.4	112.7

AA 表示：丙烯酸
AMA 表示：甲基丙烯酸
M MePEG350 表示：分子量 350 的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇
AMP 表示：胺基甲基丙醇
TEA 表示：三乙醇胺

表 VII 顯示對於固定單體組成與所採用的中和系統之相異比例和本性而言，根據本發明用於礦物填充劑研磨法之共聚物能顯著改良塗覆紙張的光學增白活化作用及其白度。

而且，這些結果也證明根據本發明的共聚物能獲得可在無攪拌貯存後作處理之礦物填充劑的懸浮液。

實施例 8

本實施例係關於根據本發明的共聚物在礦物填充劑研磨法中的用途。其亦關於所得懸浮液在製造塗料色料中的用途，該塗料色料係用於塗覆紙張。本實施例亦關於由此得到的紙張之光學增白與白度的測量。最後，本實施例的目標是要說明本發明之共聚物的不同單體組成。

在本實施例中，第一個步驟是完全如實施例 2 所說明的方法研磨礦物物質的懸浮液。其粒度與其 Brookfield™ 黏度係完全依實施例 2 所說明的方法測定。然後將該懸浮液加到塗料色料的組成物中，該組成物是經由將 100 重量份之該碳酸鈣研磨懸浮液的乾燥色素、10 乾重份苯乙烯-丁二烯乳膠(由 DOW 化學公司銷售，商品名為 DL950™)、0.2 份的輔助結合劑(由 COATEX 公司銷售，商品名為 Rheocoat™³⁵)和 1 重量份光學增白劑(由 BAYER 公司銷售，商品名為 Blancophor P™)合併所製備的。

最後該塗料色料完全依照實施例 2 所說明的方法用於塗覆紙張，塗層重量等於 15 公克/平方公尺。該紙張為 21×29.7 公分之比重 96 公克/平方公尺的預塗覆紙張。

試驗 45

本試驗說明先前技藝並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.65%乾重之根據先前技藝的丙烯酸均聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

此丙烯酸均聚物具有 0.64 的比黏度且係藉由氫氧化鈣和氫氧化鈉中和。

試驗 46

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 1.5%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物以鈉中和並且係由下列所組成：

a) 13.3%丙烯酸和 3.3%甲基丙烯酸

b) 7 8.4%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=45$

c) 5%乙烯基吡咯烷酮

試驗 47

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 1.20%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物以鈉中和並且係由下列所組成：

a) 94%丙烯酸和 1%順丁烯二酸酐

b) 5%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表乙烯基

R' 代表氫

$(m+n+p)q=113$

試驗 48

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 1.50%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 76%的乾物含量。

該共聚物以鈉中和並且係由下列所組成：

a) 94%丙烯酸和 1%順丁烯二酸酐

b) 2%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表 乙烯基

R' 代表 氫

$$(m+n+p)q=113$$

c) 3%之式(I Ib)的單體，其中

R 代表 甲基丙烯酸基團

A 代表 丙基

B 代表 甲基

對於所有試驗 45 至 48，礦物物質懸浮液的乾物含量、其 pH 值、其以小於 1 和 2 微米之顆粒的重量百分率鑑認的粒度、其在 $t=0$ 時然後在 $t=8$ 天於 10 和 100 rpm 下測得的 Brookfield™ 黏度(μ_{10} 和 μ_{100})均在攪拌前和攪拌後測定。

最後，根據 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 標準測定被塗覆紙板的 R_{457+UV} 和 R_{457-UV} 參數，然後計算差值 $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ ，並且亦根據 ISO/FDIS 11475 標準測定 W(CIE)參數。

所有相等於試驗 45 和試驗 48 的結果摘錄在表 VIII 之中。

表VIII

試驗		聚合物的組成	乾物 含量 (%)	晶粒大小		Brookfield ^T M黏度 (mPa.s) 在t=0時		Brookfield ^T M黏度 (mPa.s) 在攪拌之前 的t=8天		Brookfield ^T M黏度 (mPa.s) 在攪拌之後 的t=8天		白度			
編號	先前技藝/ 本發明			%<2 μm	%<1 μm	μ ₁₀	μ ₁₀₀	μ ₁₀	μ ₁₀₀	μ ₁₀	μ ₁₀₀	R ₄₅₇₊ UV	R ₄₅₇₊ UV	ΔUV	W (CIE)
45	先前技藝	100%AA	78.2	89.3	61.2	730	244	7100	1580	1800	610	89.5	85.2	4.3	90.4
46	本發明	13.3%AA 3.3%AMA 5%VP 78.4%M MePEG2000	78.3	95.1	66.9	1820	570	18000	3730	2300	720	92.4	85.3	7.1	108.2
47	本發明	94%AA 1%順丁烯二酸酐 5%乙烯基PEG5000	78.6	90.8	62	2150	750	28000	4120	6600	1790	90.6	85.0	5.6	93.4
48	本發明	94%AA 1%順丁烯二酸酐 2%乙烯基PEG5000 3%式(IIb)	75.0	93.8	62	1950	600	19000	3880	2560	850	90.8	84.9	5.9	92.5

AA表示： 丙烯酸
AMA表示： 甲基丙烯酸
VP表示： 乙烯基吡咯烷酮
M MePEG2000表示： 分子量2000的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇

表 VIII 顯示不同單體組成之根據本發明用於礦物填充劑研磨法的共聚物能顯著改良塗覆紙張的光學增白活化作用及其白度。

實施例 9

本實施例係關於根據本發明的共聚物在礦物填充劑製造法中的用途。其亦關於所得填充劑在製造紙張上的用途。本實施例亦關於由此得到的紙張之光學增白與白度的測量。最後，本實施例係經由設計以說明根據本發明的共聚物在改良光學增白之活化作用與所製造紙張之白度上的效果。

在對應於本實施例的試驗之中，第一個步驟是根據實施例 2 所說明的方法研磨礦物物質的懸浮液。該礦物填充劑是碳酸鈣。對於每一試驗而言，利用固定量的研磨劑，該研磨劑或為根據本發明的共聚物，或為先前技藝的研磨劑；此用量等於相對於礦物填充物乾重所測得之 0.35% 乾重的共聚物。該懸浮液的粒度是利用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀測定的。其於 10 和 100 rpm 下的 Brookfield™ 黏度 (μ_{10} 和 μ_{100}) 是根據實施例 2 所說明的操作程序在 $t=0$ 和在攪拌前和攪拌後 8 天測定的。

在 $t=0$ 測量 Brookfield™ 黏度之後，依照以下的方法用該填充劑製造紙張。

這方法會產生一種 30 重量%樹脂狀纖維與 70 重量%油加利樹纖維之混合物的紙漿。把這種紙漿在 30 °SR 的 Valley stack 之中予以精製，精製的濃度為 16 公克/公升

。該紙漿係包含於 Frank 型式的成型碗中。在此紙漿內併入 1 重量%(相對於纖維總乾重)之由 BAYER 公司銷售的 Blancophor P01™ 光學增白劑。然後添加相對於纖維總乾重之 0.6 重量%的 Keydime™C222 膠(由 EKA CHEMICAL 公司銷售)。然後以相對於纖維總重量之 30 重量%的比例添加呈水溶性懸浮液形式的填充劑。把產生的物質稀釋以獲得最終公克計量為 80 公克/平方公尺的紙張。亦添加陽離子/聚丙烯醯胺澱粉型式的保留系統。該陽離子澱粉是由 ROQUETTE 公司銷售的 Hi-Cat™5283 而聚丙烯醯胺是由 CIBA 公司銷售的 Percol™178。將保留劑的用量調整以使所得到的紙張中殘留填充劑的百分率為 20%。

最後，根據 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 標準測定製出紙張的 R_{457+UV} 和 R_{457-UV} 參數，然後計算差值 $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ ，並且亦根據 ISO/FDIS 11475 標準測定 $W(CIE)$ 參數。

試驗 49

本試驗說明先前技藝並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.35%乾重之根據先前技藝的丙烯酸均聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 65%的乾物含量。

該丙烯酸均聚物具有 0.64 的比黏度，且係以氫氧化鈣和氫氧化鈉將其中和。

試驗 50

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.35%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 65%的乾物含量。

該共聚物具有 1.10 的比黏度，以鈉中和並且係由下列所組成：

a) 14.1%丙烯酸和 3.4%甲基丙烯酸

b) 82.5%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=45$

試驗 51

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.35%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 65%的乾物含量。

該共聚物具有 1.49 的比黏度，以鈉中和並且係由下列所組成：

a) 13.7%丙烯酸和 3.3%甲基丙烯酸

b) 83%式(I)的單體，其中：

R_1 代表 氫

R_2 代表 氫

R 代表 甲基丙 烯 酸 基 團

R' 代表 甲 基

$$(m+n+p)q=113$$

試驗 52

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.35%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 65%的乾物含量。

該共聚物具有 1.27 的比黏度，以鈉中和並且係由下列所組成：

a) 8.5%丙 烯 酸 和 1.5%甲 基 丙 烯 酸

b) 90%式(I)的單體，其中：

R_1 代表 氫

R_2 代表 氫

R 代表 甲基丙 烯 酸 基 團

R' 代表 甲 基

$$(m+n+p)q=113$$

試驗 53

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 0.35%乾重之根據本發明的共聚物以研磨碳酸鈣的懸浮液。在研磨前，該碳酸鈣懸浮液包含 20 重量%具有

用 Sédigraph™ 5100 晶粒大小分析儀所測定直徑少於 2 μm 的顆粒且具有 65%的乾物含量。

該共聚物具有 1.56 的比黏度，以鈉中和並且係由下列所組成：

a) 8.5%丙烯酸和 1.5%甲基丙烯酸

b) 90%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=113$

對於所有試驗 45 至 49，礦物填充劑懸浮液以其小於 1 和 2 微米之顆粒的重量百分率鑑認的粒度、其在 $t=0$ 時然後在 $t=8$ 天於 10 和 100 rpm 下測得的 Brookfield™ 黏度 (μ_{10} 和 μ_{100})係在攪拌前和攪拌後測定。

最後，根據 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 標準測定製出紙張的 R_{457+UV} 和 R_{457-UV} 參數，然後計算差值 $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ ，並且亦根據 ISO/FDIS 11475 標準測定 $W(CIE)$ 參數。

所有對等於試驗 49 至 53 的結果均摘錄在表 IX 之中。

表 IX

試驗	編號	先前技藝/ 本發明	聚合物的組成	η_{spe}	晶粒大小		Brookfield™黏度 (mPa.s) 在 t=0 時		Brookfield™黏度 (mPa.s) 在攪拌之前的 t=8 天		Brookfield™黏度 (mPa.s) 在攪拌之後的 t=8 天		光學增白劑	白度
					%<2 μm	%<1 μm	μ ₁₀	μ ₁₀₀	μ ₁₀	μ ₁₀₀	μ ₁₀	μ ₁₀₀		
	49	先前技藝	100%AA	0.64	59.0	29.1	120	110			130	110	ΔUV	W(CIE)
	50	本發明	14.1%AA 3.4%AMA 82.5%M MePEG2000	1.10	58.4	28.3	450	110	沉澱作用	220	540	120	8.0	98.5
	51	本發明	13.7%AA 3.3%AMA 83%M MePEG5000	1.49	59.0	28.5	4440	580			3250	490	8.6	102.0
	52	本發明	8.5%AA 1.5%AMA 90%M MePEG5000	1.27	59.1	29.5	1160	230			480	160	8.8	101.8
	53	本發明	8.5%AA 1.5%AMA 90%M MePEG5000	1.56	59.4	29.3	2500	490			1620	340	8.5	99.8
													8.4	99.5

AA 表示： 丙烯酸
AMA 表示： 甲基丙烯酸
M MePEG2000 表示： 分子量2000的 甲基丙烯酸甲氧基聚乙二酯
M MePEG5000 表示： 分子量5000的 甲基丙烯酸甲氧基聚乙二酯

表 XI 顯示根據本發明用於填充劑製造法的共聚物能顯著改良製造之紙張的光學增白活化作用及其白度。

而且，這些結果也證明根據本發明的共聚物能獲得可在無攪拌貯存後作處理之礦物填充劑的懸浮液。

實施例 10

本實施例係關於根據本發明的共聚物作為塗料色料製造法中添加物之用途。其亦關於由此得到之塗料色料在製造塗覆紙張上的用途。本實施例亦關於由此得到的塗覆紙張之光學增白與白度的測量。最後，本實施例係經過設計用於說明根據本發明的共聚物在改良塗覆紙張之光學增白與白度上的效用。

在對等於本實施例的試驗之中，第一個步驟是根據熟習本技藝者所熟悉的方法將 OMYA 公司所銷售商品名為 SetacarbTM 的碳酸鈣的懸浮液和 Huber 公司所售商品名為 HydragrossTM90 的高嶺土混合。然後藉由將 100 重量份乾燥色素、10 乾重份苯乙烯-丁二烯乳膠(由 DOW 化學公司銷售，商品名為 DL950TM)和 1 重量份由 BAYER 公司銷售商品名為 Blancophor PTM 的光學增白劑合併製備混合物。然後最終添加半乾重份之熟習本技藝者已知的光學增白載體，亦即由 CLARIANT 公司以 MowiolTM4-98 的商品名銷售之聚乙烯醇。對於每一試驗而言指定比例之根據本發明的添加物可添加或不添加。

然後這些混合物依照實施例 2 所說明的方法被用於塗覆紙張，塗層重量等於 15 公克/平方公尺。該紙張為

21×29.7 公分之比重 76 公克/平方公尺的上色紙張。其白度的特徵用參數 R_{457+UV} 、 R_{457-UV} 、 ΔUV 和 $W(CIE)$ 表示，分別等於 90.9 - 83.8 - 7.1 和 103.6。

試驗 54

本試驗係說明先前技藝並且實施以上提到的礦物填充劑的混合物、以上提到的乳膠和以上提到的光學增白劑，以實施例 9 開頭所定義的比例生產該混合物。

試驗 55

本試驗係說明本發明並且實施以上提到的礦物填充劑的混合物、以上提到的乳膠和以上提到的光學增白劑，以實施例 9 開頭所定義的比例生產該混合物。

其亦在該混合物的調配中實施 1.5 乾重份之根據本發明的共聚物。

該共聚物具有 14.2 的比黏度，以鈉中和並且係由下列所組成：

- a) 13.6% 丙烯酸和 3.4% 甲基丙烯酸
- b) 83% 式 (I) 的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=45$

試驗 56

本試驗係說明本發明並且實施以上提到的礦物填充劑

的混合物、以上提到的乳膠和以上提到的光學增白劑，以實施例 9 開頭所定義的比例生產塗料色料。

其亦在該塗料色料的調配中實施 1 乾重份之根據本發明的共聚物。

該共聚物具有 4.83 的比黏度，以鈉中和並且係由下列所組成：

a) 13.6% 丙烯酸和 3.4% 甲基丙烯酸

b) 83% 式 (I) 的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=45$

試驗 57

本試驗係說明先前技藝並且實施以上提到的礦物填充劑的混合物、以上提到的乳膠和以上提到的光學增白劑，以實施例 9 開頭所定義的比例生產塗料色料。

其亦實施 0.5 乾重份之聚乙醇作為光學增白載體。

試驗 58

本試驗係說明本發明並且實施以上提到的礦物填充劑的混合物、以上提到的乳膠和以上提到的光學增白劑，以實施例 9 開頭所定義的比例生產塗料色料。

其亦在該混合物的調配中實施 0.5 乾重份之聚乙醇作為光學增白媒質，以及 0.9 乾重份之根據本發明的共聚

物。

該共聚物具有 14.2 的比黏度，以鈉中和並且係由下列所組成：

a) 13.6%丙烯酸和 3.4%甲基丙烯酸

b) 83%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=45$

試驗 59

本試驗係說明本發明並且實施以上提到的礦物填充劑的混合物、以上提到的乳膠和以上提到的光學增白劑，以實施例 9 開頭所定義的比例生產塗料色料。

其亦在該混合物的調配中實施 0.5 乾重份之聚乙烯醇作為光學增白媒質，以及 1 乾重份之根據本發明的共聚物。

該共聚物具有 4.83 的比黏度，以鈉中和並且係由下列所組成：

a) 13.6%丙烯酸和 3.4%甲基丙烯酸

b) 83%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R'代表甲基

$$(m+n+p)q=45$$

對於試驗 54 至 59 而言，在 $t=0$ 所得到之塗料色料的黏度係在 10 和 100 rpm 測定的 (μ_{10} 和 μ_{100})。

最後，根據 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 標準測定被塗覆紙板的 R_{457+UV} 和 R_{457-UV} 參數，然後計算差值 $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ ，並且亦根據 ISO/FDIS 11475 標準測定 $W(CIE)$ 參數。

根據 EP 1 001 083 所說明的方法對每一塗料色料測定保水值。

將該塗料色料在標準化的圓筒中以 7 巴的壓力處理，並予安裝能讓水通過的濾紙型式表面。然後測定 20 分鐘後收集到的混合物濾液的體積 ($V_{20 \text{ 分鐘}}$ ，單位為毫升)和第一滴通過濾紙的時間 ($t_{\text{第一滴}}$ ，單位為分鐘)。 $V_{20 \text{ 分鐘}}$ 的值愈低且 $t_{\text{第一滴}}$ 的值愈高，則保留度愈佳。

對應於試驗 54 至 59 的所有結果均摘錄於表 X 之中。

表X

混合物之調配物	先前技藝	試驗			
		本發明	本發明	先前技藝	本發明
填充劑	化合物	54	55	56	57
	Setacarb™	80	80	80	80
	Hydragloss™90	20	20	20	20
	DL950™	10	10	10	10
乳膠		1	1	1	1
光學增白劑	Blancophor P™	0	0	0	0.5
光學增白劑基質	PVA 4-98™	0	1.5	0	0.9
根據本發明的聚合物	13.6%AA 3.4%AMA 83% M MePEG2000 ($\eta_{spc}=14.2$)	0	0	1.0	0
	13.6%AA 3.4%AMA 83% M MePEG2000 ($\eta_{spc}=4.83$)	0	0	0	0
		0	0	0	0
		0	0	0	0
混合物的性質	PH	8.6	8.6	8.6	8.6
	乾物含量(%)	67.3	66.8	66.8	66.9
	μ_{10} mPa.s	2920	8700	11380	6160
	μ_{100} mPa.s	550	1610	1880	1390
	V_{20min} (ml)	6.4	2.3	2.7	1.5
	$t_{第一滴}$ (分鐘)	1'26	3'25	2'05	5'00
	R_{457}^{+UV}	82.8	95.4	95.1	98.2
塗覆紙張的白度	R_{457}^{-UV}	85	84.9	84.9	84.6
	ΔUV	7.8	10.5	10.2	13.6
	W(CIE)	103.3	112.2	111.2	121.7
					121.8

AA 表示： 丙烯酸

AMA 表示： 甲基丙烯酸

M MePEG2000 表示： 分子量2000的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二酯

表 X 顯示，與做為光學增白劑的聚乙烯醇之存在與否無關，根據本發明的共聚物能顯著改良塗覆紙張的光學增白活化作用，並且改良其白度。

吾人也注意到使用根據本發明的共聚物能顯著改良塗料色料的保水度。

而且，吾人注意到根據本發明所得到的塗料色料之 Brookfield™ 黏度與一般的工業應用相容。

實施例 11

本實施例係關於根據本發明的共聚物在製造事先分散和/或研磨之礦物物質的懸浮液中做為添加物的用途。其亦關於利用如此得到的懸浮液在製造塗料色料中的用途，該塗料色料被用於塗覆紙張。本實施例亦關於測量由此所獲得紙張之光學增白與白度。最後，本實施例係經設計以說明根據本發明的共聚物在改良塗覆紙張的光學增白活化作用和白度上的效果。

在對應於本實施例的試驗之中，係利用 OMYA 公司銷售的商品名為 Hydrocarb™90 之碳酸鈣懸浮液。

下一步驟是要在這些懸浮液之中將相對於礦物性填充劑的乾重所測量之根據本發明的共聚物以 1 重量%的比例併入。

然後該懸浮液被添入塗料色料的組成物中。

該塗料色料係藉由將 100 重量份的乾燥色素、10 乾重份之苯乙烯-丁二烯乳膠(由 DOW 化學公司銷售，商品名為 DL920™)和 1 重量份由 BAYER 公司銷售商品名為

Blancophor PTM 的光學增白劑合併製備的。

然後依照實施例 2 所說明的方法將該塗料色料用於塗覆紙張，使塗層重量等於 15 公克/平方公尺。該紙張為 21×29.7 公分之比重 96 公克/平方公尺的預塗覆紙張。其白度的特徵用參數 R_{457+UV} 、 R_{457-UV} 、 ΔUV 和 $W(CIE)$ 表示，分別等於 88.4 - 85.8 - 2.6 和 89.5。

其黏度是根據與施用於礦物物質水性懸浮液同樣的方法測定的。

該紙張係完全依照實施例 2 所說明的方法塗覆的。

試驗 60

本試驗係說明先前技藝並且在塗料色料之製造中實施 Hydrocarb90TM 碳酸鈣懸浮液。

試驗 61

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 1% 乾重之根據本發明的共聚物做為 Hydrocarb90TM 碳酸鈣懸浮液中的添加物。

該共聚物具有 1.52 的比黏度，以鈉中和並且係由下列所組成：

a) 8.5% 丙烯酸和 1.5% 甲基丙烯酸

b) 90% 式 (I) 的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$$(m+n+p)q=113$$

試驗 62

本試驗說明先前技藝並且在塗料色料之製造中實施 Hydrocarb90TM 碳酸鈣懸浮液。其亦在塗料色料之製造中實施 1 乾重份(對於重量 100 份之乾燥色素)的先前技藝光學增白載劑，亦即由 BASF 銷售商品名為 K30TM 之聚乙烯吡咯烷酮。

試驗 63

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 1%乾重之根據本發明的共聚物做為 Hydrocarb90TM 碳酸鈣懸浮液中的添加物。

該共聚物具有 1.52 的比黏度，以鈉中和並且係由下列所組成：

a) 8.5%丙烯酸和 1.5%甲基丙烯酸

b) 90%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$$(m+n+p)q=113$$

其亦於塗料色料之製造中實施 1 乾重份(對於重量 100 份之乾燥色素)的先前技藝光學增白載劑，亦即由 BASF 銷售商品名為 K30TM 之聚乙烯吡咯烷酮。

試驗 64

本試驗說明先前技藝並且在塗料色料之製造中實施 Hydrocarb 90TM 碳酸鈣懸浮液。其亦於塗料色料之製造中實施 1 乾重份(對於重量 100 份之乾燥色素)的先前技藝光學增白載劑，亦即分子量 5000 的甲氧基聚乙二醇。

試驗 65

本試驗說明本發明並且實施相對於礦物填充劑乾重所測量到之 1%乾重之根據本發明的共聚物做為 Hydrocarb 90TM 碳酸鈣懸浮液中的添加物。

該共聚物具有 1.52 的比黏度，以鈉中和並且係由下列所組成：

a) 8.5%丙烯酸和 1.5%甲基丙烯酸

b) 90%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$$(m+n+p)q=113$$

其亦於塗料色料之製造中實施 1 乾重份(對於重量 100 份之乾燥色素)的先前技藝光學增白載劑，亦即分子量 5000 的甲氧基聚乙二醇。

對於所有試驗 60 至 65，在 $t=0$ 時所得到的混合物黏度於 10 和 100 rpm 下測定(μ_{10} 和 μ_{100})。

最後，根據 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 標準測定製出紙張的 R_{457+UV} 和 R_{457-UV} 參數，然後計算差值 $\Delta UV = R_{457+UV} -$

R_{457-UV} ，並且亦根據 ISO/FDIS 11475 標準測定 $W(CIE)$ 參數。

所有對等於試驗 60 至 65 的結果均摘錄在表 XI 之中。

表XI

		試驗					
塗料混合物 的調配物	填充劑的懸浮液 乳膠	先前技藝	本發明	本發明	先前技藝	本發明	本發明
		60	61	62	63	64	65
根據本發明的共聚物	Hydragross™90	100	100	100	100	100	100
	DL920™	10	10	10	10	10	10
	Blancophor™	1	1	1	1	1	1
	8.5%AA 5%AMA	0	1	0	1	0	1
	90%M MePEG5000						
其他添加物	K30™	0	0	0	0	1	1
	M MePEG5000	0	1.5	0	0	0.9	0
混合物的性質	PH	8.6	8.7	8.6	8.7	8.6	8.9
	乾物含量(%)	67.1	67.0	67.1	67.0	66.9	67.0
	μ ₁₀ mPa.s	640	650	750	2650	650	1750
	μ ₁₀₀ mPa.s	180	230	200	550	310	360
	R ₄₅₇ +UV	90.8	95.5	96.6	98.3	95.3	96.3
塗覆紙張的白度	R ₄₅₇ -UV	85.3	85.6	85.2	85.5	85.5	85.5
	ΔUV	5.5	9.9	11.4	12.7	9.8	10.7
	W(CIE)	92.6	110.7	114.7	119.8	110.0	114.2

AA表示： 丙烯酸

AMA表示： 甲基丙烯酸

M MePEG5000表示： 分子量5000的甲基丙烯酸甲氧基聚乙二醇

表 XI 顯示加進根據本發明之共聚物在礦物物質懸浮液作為添加物能顯著改良終產物的光學增白活化作用及其白度。

而且，吾人也注意到根據本發明所得到的塗料色料之 Brookfield™ 黏度與一般的工業應用相容。

實施例 12

本實施例係關於根據本發明的共聚物作為塗料色料製造法中添加物且更確切說是作為輔助結合劑之用途。本實施例亦關於由此得到的塗覆紙張之光學增白與白度的測量。最後，本實施例係經過設計用於說明根據本發明的共聚物在改良塗覆紙張之光學增白與白度上的效用。

在對應於本實施例的試驗之中，利用 OMYA 公司銷售的商品名為 Hydrocarb™90 之碳酸鈣懸浮液，將之加入該塗料色料的組成物中。

該塗料色料係藉由將 100 重量份的乾燥色素、10 乾重份之苯乙烯-丁二烯乳膠(由 DOW 化學公司銷售，商品名為 DL950™)、待試驗的輔助結合劑用量和 1 重量份由 BAYER 公司銷售商品名為 Blancophor P™ 的光學增白劑合併製備的。

依照實施例 2 所說明的方法用該塗料色料塗覆紙張，塗層重量等於 15 公克/平方公尺。該紙張為 21×29.7 公分之比重 96 公克/平方公尺的預塗覆紙張。

其黏度係根據與施用到礦物物質的水溶性懸浮液相同的方法測定的。

該紙張是完全按照實施例 2 所說明的方法塗覆的。

試驗 66

本試驗係說明先前技藝並於塗料色料之製造中實施 0.2 份先前技藝的輔助結合劑(由 COATEX 公司銷售，商品名為 Rheocoat™35)。

試驗 67

本試驗係說明本發明並且於塗料色料之製造中實施 0.2 份根據本發明的共聚物作為添加物輔助結合劑。

該共聚物以鈉中和並且係由下列所組成：

a) 5.9%丙烯酸和 1.6%甲基丙烯酸

b) 92.5%式(I)的單體，其中：

R_1 代表氫

R_2 代表氫

R 代表甲基丙烯酸基團

R' 代表甲基

$(m+n+p)q=113$

試驗 68

本試驗係說明本發明並且於塗料色料之製造中實施 0.8 份與試驗 67 所實施者同樣的根據本發明之共聚物作為添加物輔助結合劑。

試驗 69

本試驗係說明本發明並且於塗料色料之製造中實施 3 份與試驗 67 所實施者同樣的根據本發明之共聚物作為添加物輔助結合劑。

試驗 70

本試驗係說明本發明並且於塗料色料之製造中實施 4 份與試驗 67 所實施者同樣的根據本發明之共聚物作為添加物輔助結合劑。

對於試驗 66 至 70 而言，在 $t=0$ 所得到之塗料色料的黏度係在 10 和 100 rpm 測定的 (μ_{10} 和 μ_{100})。

最後，根據 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 標準測定被塗覆紙板的 R_{457+UV} 和 R_{457-UV} 參數，然後計算差值 $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$ ，並且亦根據 ISO/FDIS 11475 標準測定 $W(CIE)$ 參數。

對應於試驗 66 至 70 的結果均摘錄於表 XII 之中。

表XII

塗料色料之調配物	化合物	先前技藝	本發明	本發明	本發明	本發明
		66	67	68	69	70
填充劑	Hydragloss™90	100	100	100	100	100
乳膠	DL950™	10	10	10	10	10
光學增白劑	Blancophor P™	1	1	1	1	1
輔助結合劑	Rheocoat™35	0.2	0	0	0	0
	根據本發明的聚合物	0	0.2	0.8	3.0	4.0
混合物的性質	PH	8.5	8.5	8.5	8.6	8.6
	物含量(%)	66.8	67.0	67.0	67.0	65.0
	$\mu_{10}\text{mPa.s}$	25200	8030	16000	34600	43200
	$\mu_{100}\text{mPa.s}$	3700	1470	2510	6430	6300
塗覆紙張的白度	R_{457}^{+UV}	89.7	91.3	91.5	92.2	92.5
	R_{457}^{-UV}	85.5	85.3	85.2	85.1	85.3
	ΔUV	4.2	6.0	6.3	7.1	7.2
	W(CIE)	88.6	94.2	97.2	101.3	101.1

表 XII 顯示根據本發明之共聚物在塗料色料中作為添加物能顯著改良光學增白活化作用和塗覆紙張的白度。

伍、中文發明摘要：

本發明係關於具有至少一個烷氧基或羥基聚伸烷基二醇官能接枝在至少一個烯鍵式不飽和單體上的水溶性共聚物在紙、紡織品、清潔劑與顏料領域中作為改良終產物光學增白活化作用之試劑的用途。

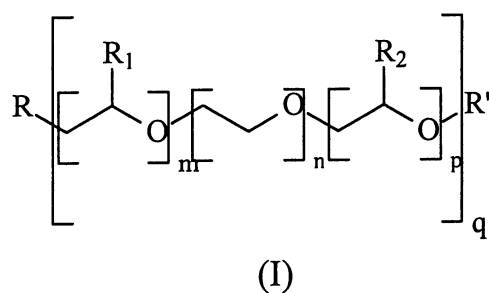
陸、英文發明摘要：

The invention relates to the use of a water soluble copolymer having at least one alkoxy or hydroxy polyalkylene glycol function grafted onto at least one ethylenically unsaturated monomer, as agent to improve the activation of the optical brightening of the end product, in the fields of paper, textile, detergents and paint.

拾、申請專利範圍：

1. 一種水溶性共聚物作為改良光學增白之試劑的用途，其特徵在於該共聚物具有至少一個烷氧基或羥基聚伸烷基二醇官能接枝在至少一個烯鍵式不飽和單體上。

2. 根據申請專利範圍第 1 項之水溶性共聚物作為改良光學增白之試劑的用途，其特徵在於該共聚物係由至少一個式(I)的單體所組成：



其中

- m 和 p 代表氧化烯單位數，其少於或等於 150，
- n 代表氧化乙烯單位數，其少於或等於 150，
- q 代表等於至少 1 且使得 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ ，且較好是使得 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ 的整數，
- R_1 代表氫或甲基或乙基，
- R_2 代表氫或甲基或乙基，
- R 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' -二甲基-異丙烯基- β -胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯

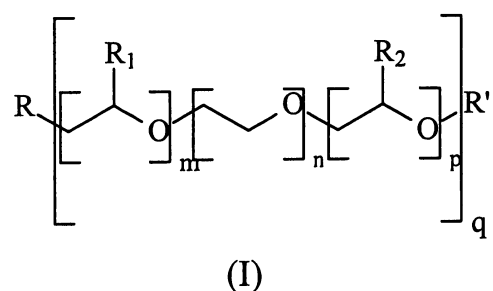
基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，

- R'代表氫或具有 1 到 40 個碳原子的烴基，且較好是代表具有 1 到 12 個碳原子的烴基，而更好是代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基。

3. 根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項任一項水溶性共聚物作為改良光學增白之試劑的用途，其特徵在於該共聚物係由下列所組成者：

a) 至少一個具有羧酸或二羧酸或磷酸或膦酸或磺酸官能的陰離子單體或其混合物，

b) 至少一個非離子單體，該非離子單體係由至少一個式(I)的單體所組成：



其中

- m 和 p 代表氧化烯單位數，其少於或等於 150，
- n 代表氧化乙烯單位數，其少於或等於 150，
- q 代表等於至少 1 且使得 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ ，且較好是使得 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ 的整數，
- R₁ 代表氫或甲基或乙基，
- R₂ 代表氫或甲基或乙基，
- R 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏

頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' 二甲基-異丙烯基-苄基胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，

- R'代表氫或具有 1 到 40 個碳原子的烴基，且較好是代表具有 1 到 12 個碳原子的烴基，而更好是代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

或數種式(I)單體的混合物，

c)可能的話，至少一個丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺形式的單體或其衍生物，如 N-[3-(二甲基胺基)丙基]丙烯醯胺或 N-[3-(二甲基胺基)丙基]甲基丙烯醯胺及其混合物，或至少一個非水溶性單體，如丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯、不飽和酯類如甲基丙烯酸 N-[2-(二甲基胺基)乙基]酯或丙烯酸 N-[2-(二甲基胺基)乙基]酯、乙烯類如乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及其衍生物，或至少一個陽離子單體或四級銨，如氯化或硫酸[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、氯化或硫酸[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、氯化或硫酸[3-(丙烯醯胺基)丙基]三甲基銨、氯化或硫酸二甲基二烯丙基銨、氯化或硫酸[3-(甲基丙烯醯胺基)丙基]三甲基銨，或至少一個有機氟化的或有機矽化的單體，或數種這些單體的混合物，

d) 可能的話，至少一個具有至少兩個烯鍵式不飽和物的單體，稱之為交聯單體，



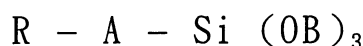
- 

- R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 代表具有 1 到 20 個碳原子的直鏈或分支的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，或其混合物，

- R_{12} 代表氫或具有 1 到 40 個碳原子的烴基，

- A 和 B 是可能存在的基團，在此情況中，其代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

式(I Ib)為



其中

- R 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' -二甲基-異丙烯基- β -胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，

- A 是可能存在的基團，在此情況中其代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

- B 代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

或數種該單體的混合物，

並且在於該交聯單體係選自二甲基丙烯酸乙二酯、三烴基丙烷三丙烯酸酯、丙烯酸烯丙酯、順-丁烯二酸烯丙酯、亞甲基-雙-丙烯醯胺、亞甲基-雙-甲基丙烯醯胺、四烯丙氧基乙烷、三烯丙基氰尿酸酯、從多元醇如新戊四醇、山梨糖醇、蔗糖所製得之烯丙基醚類所組成之組群或選

- 1

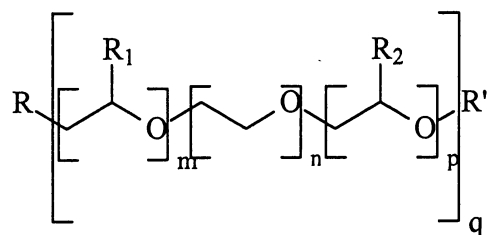
- 1

或數種該單體的混合物，

5. 根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項任一項之水溶性共聚物作為改良光學增白之試劑的用途，其特徵在於該共聚物係由下列所組成，以重量表示：

a) 2% 到 95% 且更特別是 5% 到 90% 的至少一種具有單羧酸官能的烯鍵式不飽和陰離子單體，其係選自具有單羧酸官能如丙烯酸或甲基丙烯酸或二元酸半酯如順-丁烯二酸或分解烏頭酸的 C_1 到 C_4 單酯的烯鍵式不飽和單體，或其混合物，或選自具有二羧酸官能如巴豆酸、異巴豆酸、肉桂酸、分解烏頭酸、順-丁烯二酸或羧酸酐如順-丁烯二酸酐的烯鍵式不飽和單體，或選自具有磺酸官能如丙烯磺胺基-甲基-丙烷-磺酸、甲基烯丙基磺酸鈉、乙烯磺酸和苯乙烯磺酸的烯鍵式不飽和單體，或選自具有磷酸官能如乙基磷酸、甲基丙烯酸磷酸乙二酯、甲基丙烯酸磷酸丙二酯、丙烯酸磷酸乙二酯、丙烯酸磷酸丙二酯及其乙氧基化物的烯鍵式不飽和單體，或選自具有膦酸官能如乙基膦酸的烯鍵式不飽和單體，或其混合物，

b) 2% 到 95% 且更特別是 5% 到 90% 的至少一種式 (I) 的非離子性烯鍵式不飽和單體：



其中

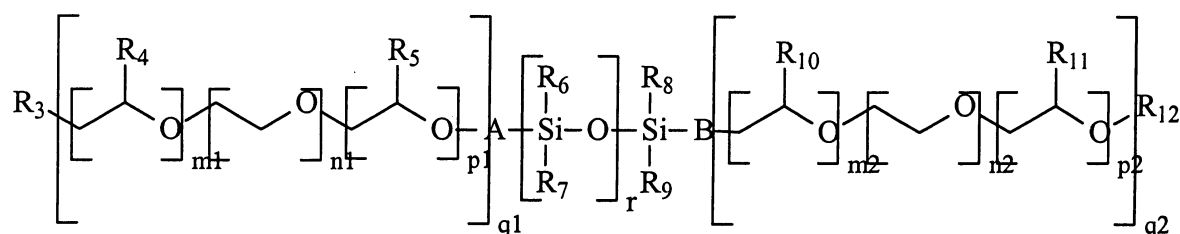
- m 和 p 代表氧化烯單位數，其少於或等於 150，
- n 代表氧化乙烯單位數，其少於或等於 150，
- q 代表等於至少 1 且使得 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ ，且較好是使得 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ 的整數，
- R_1 代表氫或甲基或乙基，
- R_2 代表氫或甲基或乙基，
- R 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' -二甲基-異丙烯基-胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，
- R' 代表氫或具有 1 到 40 個碳原子的烴基，且較好是代表具有 1 到 12 個碳原子的烴基，而更好是代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

或數種式(I)單體的混合物，

c) 0% 到 5% 的至少一種丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺形式的單體或其衍生物，如 N-[3-(二甲基胺基)丙基]丙烯醯胺或 N-[3-(二甲基胺基)丙基]甲基丙烯醯胺及其混合物，或至少一種非水溶性單體，如丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯、不飽和酯類如甲基丙烯酸 N-[2-(二甲基胺基)乙基]酯或丙烯酸 N-[2-(二甲基胺基)乙基]酯、乙烯類如乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及其衍生物，或

至少一種陽離子單體或四級銨，如氯化或硫酸[2-(甲基丙烯鹽氧基)乙基]三甲基銨、氯化或硫酸[2-(丙烯鹽氧基)乙基]三甲基銨、氯化或硫酸[3-(丙烯鹽胺基)丙基]三甲基銨、氯化或硫酸二甲基二烯丙基銨、氯化或硫酸[3-(甲基丙烯鹽胺基)丙基]三甲基銨，或至少一種有機氟化的或有機矽化的單體，其優先選自式(IIa)或式(IIb)的分子，

式(IIa)分子為



其中

- $m1$ 、 $p1$ 、 $m2$ 和 $p2$ 代表氧化烯單位數，其少於或等於 150，

- $n1$ 和 $n2$ 代表氧化乙烯單位數，其少於或等於 150，

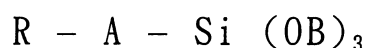
- $q1$ 和 $q2$ 代表至少等於 1 且使得 $0 \leq (m1+n1+p1)q1 \leq 150$ 且 $0 \leq (m2+n2+p2)q2 \leq 150$ 的整數，

- r 代表一個使得 $1 \leq r \leq 200$ 的數字，

- R_3 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' -二甲基-異丙烯基- β -基胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和鹽胺類或鹽亞胺類的群組，

- R_4 、 R_5 、 R_{10} 和 R_{11} 代表氫或甲基或乙基，
- R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 代表具有 1 到 20 個碳原子的直鏈或分支的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，或其混合物，
- R_{12} 代表氫或具有 1 到 40 個碳原子的烴基，
- A 和 B 是可能存在的基團，在此情況中，其代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

式 (IIb) 為



其中

- R 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' -二甲基-異丙烯基-胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，

- A 是可能存在的基團，在此情況中，其代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

- B 代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

或數種該單體的混合物，

d) 0% 到 3% 之至少一種交聯單體，其係選自二甲基丙烯酸乙二酯、三羥基丙烷三丙烯酸酯、丙烯酸烯丙酯、順-丁烯二酸烯丙酯、亞甲基-雙-丙烯醯胺、亞甲基-雙-甲基丙烯醯胺、四烯丙氧基乙烷、三烯丙基氰尿酸酯、從多元



- D 和 E 是可能存在的基團，在此情況中，其代表具

有 1 到 4 個碳原子的烴基，

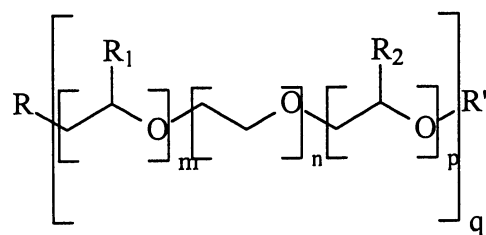
或數種該單體的混合物，

成分 a)、b)、c)和 d)的比例總和等於 100%。

6. 根據申請專利範圍第 1 項或第 2 項任一項之水溶性共聚物作為改良光學增白之試劑的用途，其特徵在於該共聚物係呈其酸形式或被一或多種具有單價中和官能或多價中和官能之中和劑完全或部份中和，例如：對單價官能而言，該中和劑係選自鹼性陽離子，尤其是鈉、鉀、鋰、銨或一級、二級或三級脂肪族和/或環狀胺類，例如硬脂醯胺、乙醇胺類(單-、二-、三乙醇胺)、單和二乙胺、環己胺、甲基環己胺、胺基甲基丙醇、嗎啉所組成的群組，或者，對於多價官能而言，該中和劑係選自鹼土二價陽離子，尤其是鎂和鈣，或鋅以及三價陽離子，包括尤其是鋁或某些高價陽離子所組成的群組。

7. 一種改良光學增白的試劑，特徵在於其為具有至少一個烷氧基或羥基聚伸烷基二醇官能接枝在至少一個烯鍵式不飽和單體上的水溶性共聚物。

8. 根據申請專利範圍第 7 項之改良光學增白的試劑，特徵在於其為由至少一種式(I)單體所組成的水溶性共聚物：



(I)

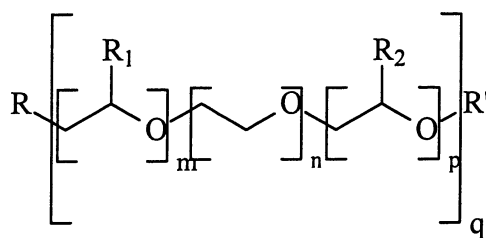
其中

- m 和 p 代表氧化烯單位數，其少於或等於 150，
- n 代表氧化乙烯單位數，其少於或等於 150，
- q 代表等於至少 1 且使得 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ ，且較好是使得 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ 的整數，
- R_1 代表氫或甲基或乙基，
- R_2 代表氫或甲基或乙基，
- R 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' -二甲基-異丙烯基-胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，
- R' 代表氫或具有 1 到 40 個碳原子的烴基。

9. 根據申請專利範圍第 7 項或第 8 項任一項之改良光學增白之試劑，特徵在於其為由下列所組成的水溶性共聚物：

a) 至少一種具有羧酸或二羧酸或磷酸或膦酸或磺酸官能的陰離子單體或其混合物，

b) 至少一種非離子單體，該非離子單體係由至少一種式(I)的單體所組成：



(I)

其中

- m 和 p 代表氧化烯單位數，其少於或等於 150，
- n 代表氧化乙烯單位數，其少於或等於 150，
- q 代表等於至少 1 且使得 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ ，且較好是使得 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ 的整數，
- R_1 代表氫或甲基或乙基，
- R_2 代表氫或甲基或乙基，
- R 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' -二甲基-異丙烯基- β -胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，
- R' 代表氫或具有 1 到 40 個碳原子的烴基，且較好是代表具有 1 到 12 個碳原子的烴基，而更好是代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

或數種式(I)單體的混合物，

c) 可能的話，至少一種丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺形式

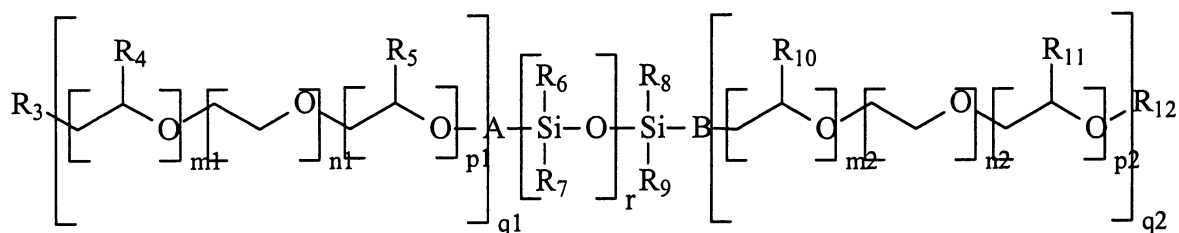
的單體或其衍生物，如 N-[3-(二甲基胺基)丙基]丙烯醯胺或 N-[3-(二甲基胺基)丙基]甲基丙烯醯胺及其混合物，或至少一種非水溶性單體，如丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯、不飽和酯類如甲基丙烯酸 N-[2-(二甲基胺基)乙基]酯或丙烯酸 N-[2-(二甲基胺基)乙基]酯、乙烯類如乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及其衍生物，或至少一種陽離子單體或四級銨，如氯化或硫酸[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、氯化或硫酸[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、氯化或硫酸[3-(丙烯醯胺基)丙基]三甲基銨、氯化或硫酸二甲基二烯丙基銨、氯化或硫酸[3-(甲基丙烯醯胺基)丙基]三甲基銨，或至少一種有機氟化的或有機矽化的單體，或數種這些單體的混合物，

d)可能的話，至少一種具有至少兩個烯鍵式不飽和物的單體，稱之為交聯單體，

成分 a)、b)、c)和 d)的比例總和等於 100%。

10. 根據申請專利範圍第 9 項之改良光學增白之試劑，
特徵在於該有機矽化單體係選自式(IIa)或(IIb)的分子：

式(IIa)分子為



其中

- m1、p1、m2 和 p2 代表氧化烯單位數，其少於或等

於 150，

- n_1 和 n_2 代表氧化乙烯單位數，其少於或等於 150，
- q_1 和 q_2 代表至少等於 1 且使得 $0 \leq (m_1 + n_1 + p_1)q_1 \leq 150$ 且 $0 \leq (m_2 + n_2 + p_2)q_2 \leq 150$ 的整數，

- r 代表一個使得 $1 \leq r \leq 200$ 的數字，

- R_3 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' -二甲基-異丙烯基-胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，

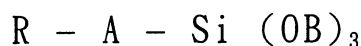
- R_4 、 R_5 、 R_{10} 和 R_{11} 代表氫或甲基或乙基，

- R_6 、 R_7 、 R_8 和 R_9 代表具有 1 到 20 個碳原子的直鏈或分支的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，或其混合物，

- R_{12} 代表氫或具有 1 到 40 個碳原子的烴基，

- A 和 B 是可能存在的基團，在此情況中，其代表具有從 1 到 4 個碳原子的烴基，

式 (IIb) 為



其中

- R 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙



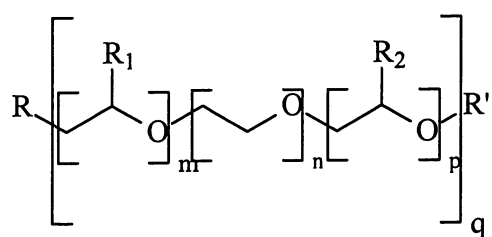
- r' 代表一個使得 $1 \leq r' \leq 200$ 的數字，
 - R_{13} 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' -二甲基-異丙烯基-胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，
 - R_{14} 、 R_{15} 、 R_{20} 和 R_{21} 代表氫或甲基或乙基，
 - R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 代表具有 1 到 20 個碳原子的直鏈或分支的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，或其混合物，
 - D 和 E 是可能存在的基團，在此情況中，其代表具有從 1 到 4 個碳原子的烴基，
- 或數種該單體的混合物。

11. 根據申請專利範圍第 7 項或第 8 項任一項之改良光學增白之試劑，特徵在於該水溶性共聚物係由下列所組成，以重量表示：

a) 2% 到 95% 且更特別是 5% 到 90% 的至少一種具有單羧酸官能的烯鍵式不飽和陰離子單體，其係選自具有單羧酸官能如丙烯酸或甲基丙烯酸或二元酸半酯如順-丁烯二酸或分解烏頭酸的 C_1 到 C_4 單酯的烯鍵式不飽和單體，或其混合物，或選自具有二羧酸官能如巴豆酸、異巴豆酸、肉桂酸、分解烏頭酸、順-丁烯二酸或羧酸酐如順-丁烯二

酸酐的烯鍵式不飽和單體，或選自具有磺酸官能如丙烯磺胺基-甲基-丙烷-磺酸、甲基烯丙基磺酸鈉、乙烯磺酸和苯乙烯磺酸的烯鍵式不飽和單體，或選自具有磷酸官能如乙基磷酸、甲基丙烯酸磷酸乙二酯、甲基丙烯酸磷酸丙二酯、丙烯酸磷酸乙二酯、丙烯酸磷酸丙二酯及其乙氧基化物的烯鍵式不飽和單體，或選自具有膦酸官能如乙基膦酸的烯鍵式不飽和單體，或其混合物，

b) 2%到 95%且更特別是 5%到 90%的至少一種式(I)的非離子性烯鍵式不飽和單體：



(I)

其中

- m 和 p 代表氧化烯單位數，其少於或等於 150，
- n 代表氧化乙烯單位數，其少於或等於 150，
- q 代表等於至少 1 且使得 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$ ，且較好是使得 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$ 的整數，
- R_1 代表氫或甲基或乙基，
- R_2 代表氫或甲基或乙基，
- R 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙

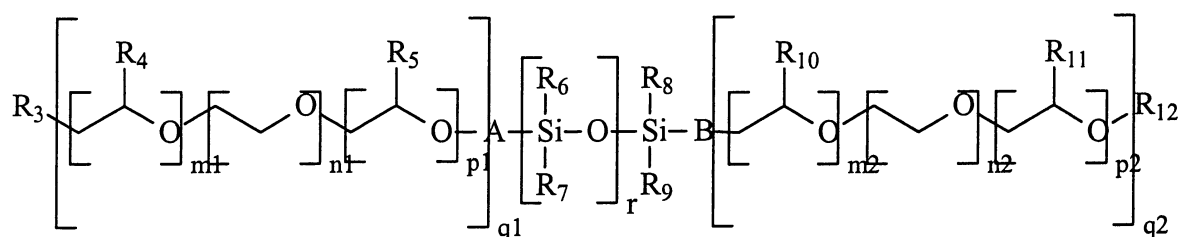
酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' 二甲基-異丙烯基-胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，

- R'代表氫或具有 1 到 40 個碳原子的烴基，且較好是代表具有 1 到 12 個碳原子的烴基，而更好是代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

或數種式(I)單體的混合物，

c) 0%到 5%的至少一種丙烯醯胺或甲基丙烯醯胺形式的單體或其衍生物，如 N-[3-(二甲基胺基)丙基]丙烯醯胺或 N-[3-(二甲基胺基)丙基]甲基丙烯醯胺及其混合物，或至少一種非水溶性單體，如丙烯酸烷酯或甲基丙烯酸烷酯、不飽和酯類如甲基丙烯酸 N-[2-(二甲基胺基)乙基]酯或丙烯酸 N-[2-(二甲基胺基)乙基]酯、乙烯類如乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及其衍生物，或至少一種陽離子單體或四級銨，如氯化或硫酸[2-(甲基丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、氯化或硫酸[2-(丙烯醯氧基)乙基]三甲基銨、氯化或硫酸[3-(丙烯醯胺基)丙基]三甲基銨、氯化或硫酸二甲基二烯丙基銨、氯化或硫酸[3-(甲基丙烯醯胺基)丙基]三甲基銨，或至少一種有機氟化的或有機矽化的單體，其優先選自式(IIa)或式(IIb)的分子，

式(IIa)分子為



其中

- m1、p1、m2 和 p2 代表氧化烯單位數，其少於或等於 150，

- n1 和 n2 代表氧化乙烯單位數，其少於或等於 150，

- q_1 和 q_2 代表至少等於 1 且使得 $0 \leq (m_1 + n_1 + p_1)q_1 \leq 150$ 且 $0 \leq (m_2 + n_2 + p_2)q_2 \leq 150$ 的整數，

- r 代表一個使得 $1 \leq r \leq 200$ 的數字，

- R_3 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，屬於乙
烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏
頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙
酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯
、 α - α' -二甲基-異丙烯基- γ -胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基
甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯
基醚的群組，或烯鍵式不飽和鹽胺類或鹽亞胺類的群組，

- R₄、R₅、R₁₀ 和 R₁₁ 代表氫或甲基或乙基，

- R₆、R₇、R₈ 和 R₉ 代表具有 1 到 20 個碳原子的直鏈或分支的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，或其混合物，

- R₁₂ 代表氫或具有 1 到 40 個碳原子的烴基，

- A 和 B 是可能存在的基團，在此情況中，其代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

式 (IIb) 為



2

2

2

2

2

2



2

- m_3 、 p_3 、 m_4 和 p_4 代表氧化烯單位數，其少於或等於 150，

- n_3 和 n_4 代表氧化乙烯單位數，其少於或等於 150，

- q_3 和 q_4 代表至少等於 1 且使得 $0 \leq (m_3 + n_3 + p_3)q_3 \leq 150$ 且 $0 \leq (m_4 + n_4 + p_4)q_4 \leq 150$ 的整數，

- r' 代表一個使得 $1 \leq r' \leq 200$ 的數字，

- R_{13} 代表包含一個可聚合不飽和官能的基團，屬於乙烯基群組和丙烯酸、甲基丙烯酸、順-丁烯二酸、分解烏頭酸、巴豆酸、和乙烯基酞酸酯的群組，以及胺基甲酸乙酯不飽和物如丙烯胺基甲酸乙酯、甲基丙烯胺基甲酸乙酯、 α - α' -二甲基-異丙烯基-胺基胺基甲酸乙酯和烯丙基胺基甲酸乙酯的群組，以及經取代或未經取代之烯丙基或乙烯基醚的群組，或烯鍵式不飽和醯胺類或醯亞胺類的群組，

- R_{14} 、 R_{15} 、 R_{20} 和 R_{21} 代表氫或甲基或乙基，

- R_{16} 、 R_{17} 、 R_{18} 和 R_{19} 代表具有 1 到 20 個碳原子的直鏈或分支的烷基、芳基、烷芳基或芳烷基，或其混合物，

- D 和 E 是可能存在的基團，在此情況中，其代表具有 1 到 4 個碳原子的烴基，

或數種該單體的混合物，

成分 a)、b)、c)和 d)的比例總和等於 100%。

12. 根據申請專利範圍第 7 項或第 8 項任一項之改良光學增白之試劑，特徵在於該共聚物係呈其酸形式或者被一或多種具有單價中和官能或多價中和官能之中和劑完全或

部份中和，例如，對單價官能而言，該中和劑係選自鹼性陽離子，尤其是鈉、鉀、鋰、銨或一級、二級或三級脂肪族和/或環狀胺類如硬脂醯胺、乙醇胺類(單、二、三乙醇胺)、單和二乙胺、環己胺、甲基環己胺、胺基甲基丙醇、嗎啉所組成的群組，或者，對於多價官能而言，該中和劑係選自鹼土二價陽離子，尤其是鎂和鈣，或鋅以及三價陽離子，包括尤其是鋁或某些高價陽離子所組成的群組。

13. 一種在礦物物質水性懸浮液中分散的方法，其特徵在於利用根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項之共聚物。

14. 根據申請專利範圍第 13 項之在礦物物質水性懸浮液中分散的方法，其特徵在於利用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.05%至 5%乾重的該共聚物，並且更特別的是在於利用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.1%至 3%乾重的該共聚物。

15. 根據申請專利範圍第 13 項或第 14 項任一項之在礦物物質水性懸浮液中分散的方法，特徵在於該礦物物質係選自碳酸鈣、白雲石、高嶺土、滑石、石膏、氧化鈦、緞光白或氫氧化鋁、雲母和這些填充劑的混合物，如滑石-碳酸鈣或碳酸鈣-高嶺土混合物，或碳酸鈣與氫氧化鋁的混合物，或與合成或天然纖維的混合物，或礦物質的共同結構，如滑石-碳酸鈣或滑石-二氧化鈦共同結構，且更特別的是係由碳酸鈣如選自大理石、方解石、白堊的天然碳酸鈣或其混合物所組成者。

16. 一種礦物物質的水性懸浮液，特徵在於其包含根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項之共聚物，且更特別是在於其包含相對於填充劑和/或色素乾重之 0.05%至 5%乾重的該共聚物，並且更特別的是在於其包含相對於填充劑和/或色素乾重之 0.1%至 3%乾重的該共聚物。

17. 根據申請專利範圍第 16 項之分散的礦物物質的水性懸浮液，特徵在於該礦物物質係選自碳酸鈣、白雲石、高嶺土、滑石、石膏、氧化鈦、緞光白或氫氧化鋁、雲母和這些填充劑的混合物，如滑石-碳酸鈣或碳酸鈣-高嶺土混合物，或碳酸鈣與氫氧化鋁的混合物，或與合成或天然纖維的混合物，或礦物質的共同結構，如滑石-碳酸鈣或滑石-二氧化鈦共同結構，且更特別的是係由碳酸鈣如選自大理石、方解石、白堊的天然碳酸鈣或其混合物所組成者。

18. 一種在礦物物質水性懸浮液中研磨的方法，其特徵在於使用申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項的共聚物。

19. 根據申請專利範圍第 18 項之在礦物物質水性懸浮液中研磨的方法，其特徵在於使用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.05%至 5%乾重的該共聚物，並且更特別的是在於使用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.1%至 3%乾重的該共聚物。

20. 根據申請專利範圍第 18 項或第 19 項任一項之在礦物物質水性懸浮液中研磨的方法，其特徵在於該礦物物質係選自碳酸鈣、白雲石、高嶺土、滑石、石膏、氧化鈦、

緞光白或氫氧化鋁、雲母和這些填充劑的混合物，如滑石-碳酸鈣或碳酸鈣-高嶺土混合物，或碳酸鈣與氫氧化鋁的混合物，或與合成或天然纖維的混合物，或礦物質的共同結構，如滑石-碳酸鈣或滑石-二氧化鈦共同結構，且更特別的是係由碳酸鈣如選自大理石、方解石、白堊的天然碳酸鈣或其混合物所組成者。

21. 一種經研磨的礦物性物質的水性懸浮液，特徵在於其包含根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項之一的共聚物，更特別的是其包含相對於填充劑和/或色素乾重之 0.05%至 5%乾重的該共聚物，並且更特別的是其使用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.1%至 3%乾重的該共聚物。

22. 根據申請專利範圍第 21 項之一種經研磨的礦物性物質的水性懸浮液，特徵在於該礦物性物質係選自碳酸鈣、白雲石、高嶺土、滑石、石膏、氧化鈦、緞光白或氫氧化鋁、雲母和這些填充劑的混合物，如滑石-碳酸鈣或碳酸鈣-高嶺土混合物，或碳酸鈣與氫氧化鋁的混合物、或與合成或天然纖維的混合物或礦物質的共同結構如滑石-碳酸鈣或滑石-二氧化鈦共同結構，且更特別的是包含碳酸鈣如選自大理石、方解石、白堊的天然碳酸鈣或其混合物。

23. 一種製造填充劑的方法，其特徵在於使用根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項的共聚物。

24. 根據申請專利範圍第 23 項之製造填充劑的方法，其特徵在於使用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.05%至 5%

乾重的該共聚物，並且更特別的是在於使用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.1%至 1%乾重的該共聚物。

25. 一種填充劑，特徵在於其包含根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項的共聚物，並且更特別的是在於其包含相對於填充劑和/或色素的總乾重之 0.05%至 5%乾重的該共聚物，且更特別的是在於其包含相對於填充劑和/或色素的總乾重之 0.1%至 1%乾重的該共聚物。

26. 一種製造塗料色料的方法，其特徵在於使用根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項的共聚物。

27. 根據申請專利範圍第 26 項之製造塗料色料的方法，其特徵在於使用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.05%至 5%乾重的該共聚物，並且更特別的是在於使用相對於填充劑和/或色素乾重之 0.1%至 2%乾重的該共聚物。

28. 一種塗料色料，特徵在於其包含根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項的共聚物，並且更特別的是在於其包含相對於填充劑和/或色素的總乾重之 0.05%至 5%乾重的該共聚物，且更特別的是在於其包含相對於填充劑和/或色素的總乾重之 0.1%至 2%乾重的該共聚物。

29. 一種根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項的共聚物添加至經分散礦物物質之懸浮液中作為添加物的用途。

30. 一種根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項的共聚物添加至經研磨礦物物質之懸浮液中作為添加物的用途。

31. 一種經製造和 / 或經塗覆的紙，特徵在於其包含根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項的共聚物。

32. 一種紡織品組成物，特徵在於其包含根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項的共聚物。

33. 一種清潔劑組成物，特徵在於其包含根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項的共聚物。

34. 一種顏料組成物，特徵在於其包含根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項的共聚物。

拾壹、圖式：

(無)

31. 一種經製造和 / 或經塗覆的紙，特徵在於其包含根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項的共聚物。

32. 一種紡織品組成物，特徵在於其包含根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項的共聚物。

33. 一種清潔劑組成物，特徵在於其包含根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項的共聚物。

34. 一種顏料組成物，特徵在於其包含根據申請專利範圍第 1 項至第 6 項任一項的共聚物。

拾壹、圖式：

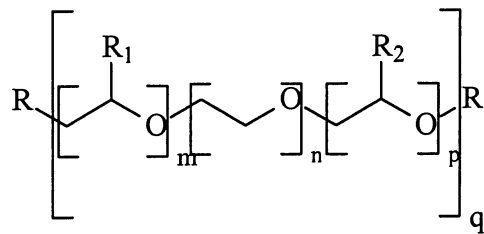
(無)

柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(I)