[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200380104504.8

[51] Int. Cl.
C08F 290/14 (2006.01)
C09C 3/00 (2006.01)
C11D 3/42 (2006.01)
D06L 3/12 (2006.01)
D21H 21/30 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100480292C

[22] 申请日 2003.11.5
[21] 申请号 200380104504.8
[30] 优先权
[32] 2002.11.8 [33] FR [31] 02/14000
[86] 国际申请 PCT/FR2003/003300 2003.11.5
[87] 国际公布 WO2004/044022 法 2004.5.27
[85] 进入国家阶段日期 2005.5.27
[73] 专利权人 可泰克斯有限合伙公司
地址 法国格纳
[72] 发明人 F·杜邦 C·杰奎梅特
J-M·苏奥 J·蒙戈因
[56] 参考文献
US5491209A 1996.2.13
JP6-211951A 1994.8.2
JP10-30010A 1998.2.3
JP2000-229233A 2000.8.22
WO0196007A1 2001.12.20
US6413306B1 2002.7.2
审查员 叶 楠
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所
代理人 任宗华

权利要求书 11 页 说明书 72 页

[54] 发明名称

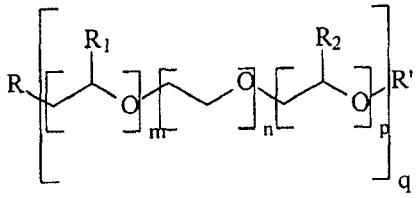
水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用试剂的应用

[57] 摘要

本发明涉及在纸、纺织、洗涤剂和涂料领域中有接枝在至少一种烯键式不饱和单体上的至少一个烷氧基或羟基聚烷撑二醇官能团的水溶性共聚物作为改善最终产品光亮度活化作用试剂的用途。

1. 一种水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，特征在于所述共聚物有接枝在至少一种烯键式不饱和单体上的至少一个烷氧基或羟基聚烷撑二醇官能团。

2. 权利要求 1 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，特征在于所述共聚物由至少一种式(I)的单体组成：



(I)

其中

- m 和 p 代表烯化氧单元的数量，小于或等于 150，
- n 代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于 150，
- q 代表等于至少 1 的整数并使 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$，
- R_1 代表氢或甲基或乙基，
- R_2 代表氢或甲基或乙基，
- R 代表包含可聚合不饱和官能团的基团，属于乙烯基、或属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、或乙烯基邻苯二甲酸酯类、或属于氨基甲酸酯不饱和化合物或属于烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，
- R' 代表氢或有 1 至 40 个碳原子的烃基。

3. 权利要求 2 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，其特征在于 q 代表等于至少 1 的整数并使 $15 \leqslant (m+n+p)q \leqslant 120$。

4. 权利要求 2 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，其特征在于 R′代表有 1 至 12 个碳原子的烃基。

5. 权利要求 2 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，其特征在于 R′代表有 1 至 4 个碳原子的烃基。

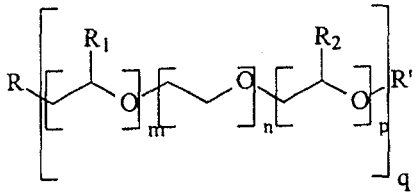
6. 权利要求 2 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的

用途，特征在于所述氨基甲酸酯不饱和化合物选自丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、α,α'-二甲基-异丙烯基-苄基氨基甲酸酯和烯丙基氨基甲酸酯类。

7. 权利要求 1 至 6 任一项的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，特征在于所述共聚物由以下单体组成：

a) 至少一种有羧酸或二羧酸或磷酸或膦酸或磺酸官能团的阴离子单体或其混合物，和

b) 至少一种非离子单体，所述非离子单体由至少一种式(I)的单体或几种式(I)单体的混合物组成：



(I)

其中

- m 和 p 代表烯化氧单元的数量，小于或等于 150，
- n 代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于 150，
- q 代表等于至少 1 的整数并使 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$，
- R_1 代表氢或甲基或乙基，
- R_2 代表氢或甲基或乙基，
- R 代表包含可聚合不饱和官能团的基团，属于乙烯基、或属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、或乙烯基邻苯二甲酸酯类、或属于氨基甲酸酯不饱和化合物、或属于烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，
- R' 代表氢或有 1 至 40 个碳原子的烃基，

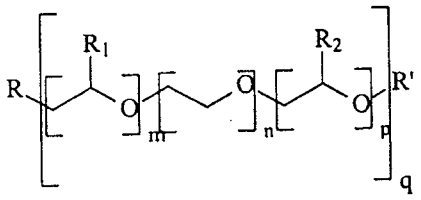
组分 a)和 b)的比例之和等于 100%。

8. 权利要求 1 至 6 任一项的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，特征在于所述共聚物由以下单体组成：

a) 至少一种有羧酸或二羧酸或磷酸或膦酸或磺酸官能团的阴离子单体或其混合物，

b) 至少一种非离子单体，所述非离子单体由至少一种式(I)的单体

或几种式(I)单体的混合物组成:



(I)

其中

- m和p代表烯化氧单元的数量，小于或等于150，
- n代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于150，
- q代表等于至少1的整数并使 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$，
- R_1代表氢或甲基或乙基，
- R_2代表氢或甲基或乙基，
- R代表包含可聚合不饱和官能团的基团，属于乙烯基、或属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、或乙烯基邻苯二甲酸酯类、或属于氨基甲酸酯不饱和化合物、或属于烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，
- R’代表氢或有1至40个碳原子的烃基，和

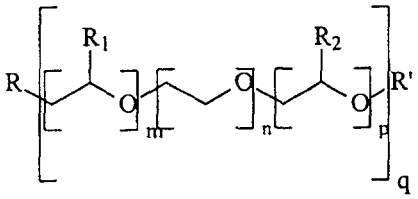
c) 至少一种丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺型单体或其衍生物及其混合物，或至少一种非水溶性单体，不饱和酯、乙烯基化合物或至少一种阳离子单体或季铵，或至少一种有机氟化或有机甲硅烷基化单体，或这些单体之几种的混合物，

组分a)、b)和c)的比例之和等于100%。

9. 权利要求1至6任一项的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，特征在于所述共聚物由以下单体组成:

a) 至少一种有羧酸或二羧酸或磷酸或膦酸或磺酸官能团的阴离子单体或其混合物，

b) 至少一种非离子单体，所述非离子单体由至少一种式(I)的单体或几种式(I)单体的混合物组成:



(I)

其中

- m 和 p 代表烯化氧单元的数量，小于或等于 150，

- n 代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于 150，

- q 代表等于至少 1 的整数并使 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$，

- R_1 代表氢或甲基或乙基，

- R_2 代表氢或甲基或乙基，

- R 代表包含可聚合不饱和官能团的基团，属于乙烯基、或属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、或乙烯基邻苯二甲酸酯类、或属于氨基甲酸酯不饱和化合物、或属于烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

- R' 代表氢或有 1 至 40 个碳原子的烃基，

c) 至少一种丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺型单体或其衍生物及其混合物，或至少一种非水溶性单体，不饱和酯、乙烯基化合物或至少一种阳离子单体或季铵，或至少一种有机氟化或有机甲硅烷基化单体，或这些单体之几种的混合物，和

d) 至少一种称为交联单体的有至少两个烯键式不饱和的单体，

组分 a)、b)、c)和 d)的比例之和等于 100%。

10. 权利要求 9 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，其特征在于 q 代表等于至少 1 的整数并使 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$。

11. 权利要求 9 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，其特征在于 R′代表有 1 至 12 个碳原子的烃基。

12. 权利要求 9 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，其特征在于 R′代表有 1 至 4 个碳原子的烃基。

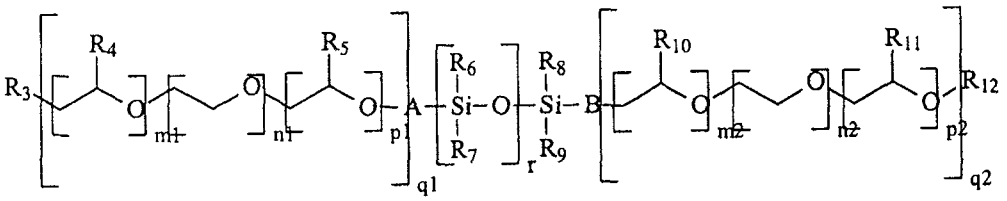
13. 权利要求 9 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，特征在于所述氨基甲酸酯不饱和化合物选自丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、α,α'-二甲基-异丙烯基-苄基氨基甲酸酯和烯

丙基氨基甲酸酯类。

14. 权利要求 9 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，特征在于所述单体(c)中丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺型单体选自 N-[3-(二甲氨基)丙基]丙烯酰胺或 N-[3-(二甲氨基)丙基]甲基丙烯酰胺，所述非水溶性单体选自丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯，所述不饱和酯选自甲基丙烯酸 N-[2-(二甲氨基)乙基]酯或丙烯酸 N-[2-(二甲氨基)乙基]酯，所述乙烯基化合物选自乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、α -甲基苯乙烯及其衍生物，所述阳离子单体或季铵选自氯化或硫酸[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲铵、氯化或硫酸[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲铵、氯化或硫酸[3-(丙烯酰氨基)丙基]三甲铵、氯化或硫酸二甲基二烯丙基铵、氯化或硫酸[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]三甲铵。

15. 权利要求 9 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，特征在于所述有机甲硅烷基化单体选自式(IIa)或(IIb)的分子:

式(IIa)



其中

- m_1、p_1、m_2和 p_2代表烯化氧单元的数量，小于或等于 150，

- n_1和 n_2代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于 150，

- q_1 和 q_2 代表等于至少 1 的整数并使 $0\leq(m_1+n_1+p_1)q_1\leq150$ 和 $0\leq(m_2+n_2+p_2)q_2\leq150$，

- r 代表使 $1\leq r\leq200$ 的数，

- R_3代表包含可聚合不饱和官能团的基团，属于乙烯基、或属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、或乙烯基邻苯二甲酸酯类、或属于氨基甲酸酯不饱和化合物或属于烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

- R_4、R_5、R_{10}和 R_{11}代表氢或甲基或乙基，

- R_6、R_7、R_8和 R_9代表有 1 至 20 个碳原子的直链或支链烷基、芳基、

烷芳基或芳烷基或其混合物，

- R_{12}代表有 1 至 40 个碳原子的烃基，

- A 和 B 在此情况下代表有 1 至 4 个碳原子的烃基，

式(IIb)

$$R - A - Si\ (OB)_3$$

其中

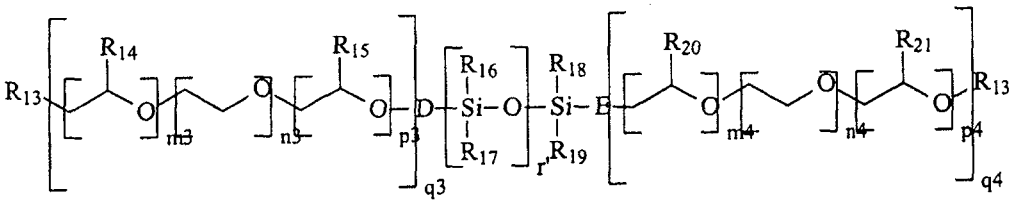
- R 代表包含可聚合不饱和官能团的基团，属于乙烯基、或属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、或乙烯基邻苯二甲酸酯类、或属于氨基甲酸酯不饱和化合物、或属于烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

- A 在此情况下代表有 1 至 4 个碳原子的烃基，

- B 代表有 1 至 4 个碳原子的烃基，

或这些单体之几种的混合物，

所述交联单体选自乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙烯酸烯丙酯、马来酸烯丙酯、亚甲基-双-丙烯酰胺、亚甲基-双-甲基丙烯酰胺、四烯丙氧基乙烷、氰脲酸三烯丙酯、由多元醇制备的烯丙基醚，或选自式(III)的分子：



(III)

其中

- m_3、p_3、m_4和p_4代表烯化氧单元的数量，小于或等于 150，

- n_3和n_4代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于 150，

- q_3和 q_4代表等于至少 1 的整数并使 $0\leq(m_3+n_3+p_3)q_3\leq150$ 和 $0\leq(m_4+n_4+p_4)q_4\leq150$，

- r' 代表使 $1\leq r'\leq200$ 的数，

- R_{13}代表包含可聚合不饱和官能团的基团，属于乙烯基、或属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、或乙烯基邻苯二甲酸酯

类、或属于氨基甲酸酯不饱和化合物或属于烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

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

- R_{16}、R_{17}、R_{18}和R_{19}代表有 1 至 20 个碳原子的直链或支链烷基、芳基、烷芳基或芳烷基或其混合物，

- D 和 E 在此情况下代表有 1 至 4 个碳原子的烃基，

或这些单体之几种的混合物。

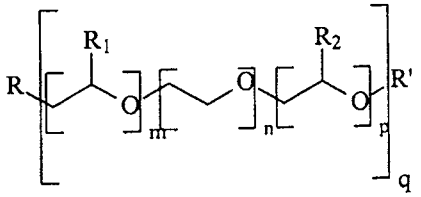
16. 权利要求 15 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，特征在于式(IIa)中 R_3、式(IIb)中 R 和式(III)中所述氨基甲酸酯不饱和化合物选自丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、α,α'-二甲基-异丙烯基-苄基氨基甲酸酯和烯丙基氨基甲酸酯类。

17. 权利要求 15 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，特征在于交联单体中由多元醇制备烯丙基醚的所述多元醇选自季戊四醇、山梨醇或蔗糖。

18. 权利要求 1 至 6 和 14 至 17 之任一的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，特征在于所述共聚物按重量计由以下单体组成：

a) 2 至 95%的至少一种有单羧酸或二羧酸或磺酸或磷酸或膦酸官能团的烯键式不饱和阴离子单体或其混合物，

b) 2 至 95%至少一种式(I)的非离子烯键式不饱和单体或几种式(I)单体的混合物：



(I)

其中

- m 和 p 代表烯化氧单元的数量，小于或等于 150，

- n 代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于 150，

- q 代表等于至少 1 的整数并使 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$，

- R_1代表氢或甲基或乙基，

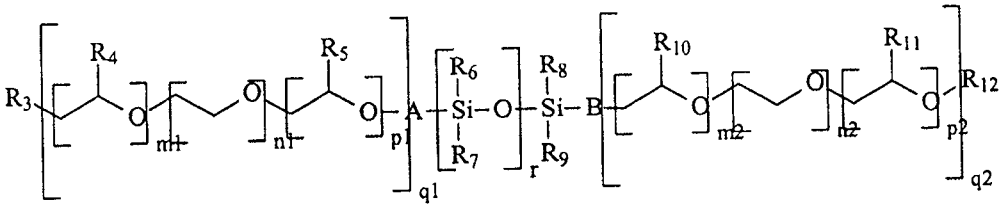
- R_2代表氢或甲基或乙基，

- R 代表包含可聚合不饱和官能团的基团，属于乙烯基、或属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、或乙烯基邻苯二甲酸酯类、或属于氨基甲酸酯不饱和化合物或属于烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

- R' 代表氢或有 1 至 40 个碳原子的烃基，

c) 0 至 5%的至少一种丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺型单体或其衍生物及其混合物，或至少一种非水溶性单体，不饱和酯，乙烯基化合物，或至少一种阳离子单体或季铵，或至少一种有机氟化单体或至少一种有机甲硅烷基化单体，选自式(IIa)或(IIb)的分子：

式(IIa)



其中

- m_1、p_1、m_2和p_2代表烯化氧单元的数量，小于或等于 150，

- n_1和n_2代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于 150，

- q_1和 q_2代表等于至少 1 的整数并使 $0\leq(m_1+n_1+p_1)q_1\leq150$ 和 $0\leq(m_2+n_2+p_2)q_2\leq150$，

- r 代表使 $1\leq r\leq200$ 的数，

- R_3代表包含可聚合不饱和官能团的基团，属于乙烯基、或属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、或乙烯基邻苯二甲酸酯类、或属于氨基甲酸酯不饱和化合物或属于烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

- R_4、R_5、R_{10}和R_{11}代表氢或甲基或乙基，

- R_6、R_7、R_8和R_9代表有 1 至 20 个碳原子的直链或支链烷基、芳基、烷芳基或芳烷基或其混合物，

- R_{12}代表有 1 至 40 个碳原子的烃基，

- A 和 B 在此情况下代表有 1 至 4 个碳原子的烃基，

式(IIb)

$$R - A - Si\ (OB)_3$$

其中

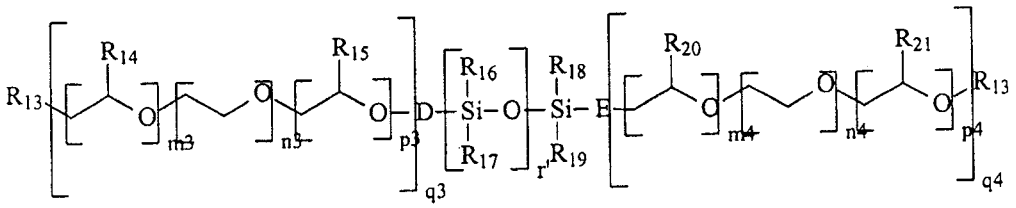
- R 代表包含可聚合不饱和官能团的基团，属于乙烯基、或属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、或乙烯基邻苯二甲酸酯类、或属于氨基甲酸酯不饱和化合物、或属于烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

- A 在此情况下代表有 1 至 4 个碳原子的烃基，

- B 代表有 1 至 4 个碳原子的烃基，

或这些单体之几种的混合物，

d) 0 至 3%的至少一种交联单体，选自乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙烯酸烯丙酯、马来酸烯丙酯、亚甲基-双-丙烯酰胺、亚甲基-双-甲基丙烯酰胺、四烯丙氧基乙烷、氰脲酸三烯丙酯、由多元醇制备的烯丙基醚，或选自式(III)的分子：



(III)

其中

- m_3、p_3、m_4和 p_4代表烯化氧单元的数量，小于或等于 150，

- n_3和 n_4代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于 150，

- q_3 和 q_4 代表等于至少 1 的整数并使 $0 \leq (m_3+n_3+p_3)q_3 \leq 150$ 和 $0 \leq (m_4+n_4+p_4)q_4 \leq 150$，

- r' 代表使 $1 \leq r' \leq 200$ 的数，

- R_{13}代表包含可聚合不饱和官能团的基团，属于乙烯基、或属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、或乙烯基邻苯二甲酸酯类、或属于氨基甲酸酯不饱和化合物、或属于烯丙基或乙烯基醚类、或

属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

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

- R_{16}、R_{17}、R_{18}和R_{19}代表有 1 至 20 个碳原子的直链或支链烷基、芳基、烷芳基或芳烷基或其混合物，

- D 和 E 在此情况下代表有 1 至 4 个碳原子的烃基，

或这些单体之几种的混合物，

组分 a)、b)、c)和 d)的比例之和等于 100%。

19. 权利要求 1 至 6 和 10 至 17 之任一的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，特征在于所述共聚物是酸式的或用一或多种有一价中和官能团或多价中和官能团的中和剂完全或部分地中和的。

20. 权利要求 19 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，其特征在于所述一价官能团选自碱性阳离子或伯、仲或叔脂族和/或环状胺，所述多价官能团选自碱土金属二价阳离子和三价阳离子或其它更高价的阳离子。

21. 权利要求 20 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，其特征在于所述碱性阳离子一价官能团选自钠、钾、锂和铵，所述脂族和/或环状胺选自硬脂胺、乙醇胺、一和二乙胺、环己胺、甲基环己胺、氨甲基丙醇、吗啉，所述碱土金属二价阳离子选自镁、钙和锌，以及所述三价阳离子是铝。

22. 权利要求 9 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，特征在于所述共聚物是酸式的或用一或多种有一价中和官能团或多价中和官能团的中和剂完全或部分地中和的。

23. 权利要求 22 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，其特征在于所述一价官能团选自碱性阳离子或伯、仲或叔脂族和/或环状胺，所述多价官能团选自碱土金属二价阳离子和三价阳离子或其它更高价的阳离子。

24. 权利要求 23 的水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用的试剂的用途，其特征在于所述碱性阳离子一价官能团选自钠、钾、锂和铵，所述脂族和/或环状胺选自硬脂胺、乙醇胺、一和二乙胺、环己胺、甲

基环己胺、氨甲基丙醇、吗啉，所述碱土金属二价阳离子选自镁、钙和锌，以及所述三价阳离子是铝。

水溶性共聚物作为改善光亮度活化作用试剂的应用

本发明涉及纸张、纺织品、洗涤剂、涂料技术领域，尤其涉及填料和纸张涂饰着色剂领域，目的在于改进最终产品的光亮度。

本发明首先涉及有接枝在至少一种烯键式不饱和单体上的至少一个烷氧基或羟基聚烷撑二醇官能团的水溶性共聚物作为改善最终产品光亮度活化作用试剂的用途。

本发明还涉及改善最终产品光亮度活化作用的试剂。

本发明还涉及有接枝在至少一种烯键式不饱和单体上的至少一个烷氧基或羟基聚烷撑二醇官能团的水溶性共聚物作为改善最终产品光亮度活化作用的试剂在颜料和/或矿物填料在水悬浮液中的分散方法中使用的用途。还涉及使用所述共聚物的分散方法和所得水悬浮液。

还涉及所述水悬浮液用于生产填料和/或涂饰着色剂的用途。还涉及所得涂饰着色剂和填料。最后，还涉及所述填料和所述涂饰着色剂用于生产和/或涂布纸张的用途。还涉及如此所得纸张。

本发明还涉及有接枝在至少一种烯键式不饱和单体上的至少一个烷氧基或羟基聚烷撑二醇官能团的水溶性共聚物作为改善最终产品光亮度活化作用的试剂在水悬浮液中研磨填料和/或矿物颜料中使用的用途。还涉及使用所述共聚物的研磨方法和所得水悬浮液。

还涉及所述水悬浮液用于生产填料和/或涂饰着色剂的用途。还涉及所得涂饰着色剂和填料。最后，还涉及所述填料和所述涂饰着色剂用于生产和/或涂布纸张的用途。还涉及如此所得纸张。

本发明还涉及有接枝在至少一种烯键式不饱和单体上的至少一个烷氧基或羟基聚烷撑二醇官能团的水溶性共聚物作为改善最终产品光亮度活化作用的试剂在填料生产方法中使用的用途。还涉及使用所述共聚物的填料生产方法和所得填料。还涉及所述填料用于生产涂饰着色剂

的用途。最后，涉及如此所得纸张。

本发明还涉及有接枝在至少一种烯键式不饱和单体上的至少一个烷氧基或羟基聚烷撑二醇官能团的水溶性共聚物作为改善最终产品光亮度活化作用的试剂在涂饰着色剂生产方法中使用的用途。还涉及使用所述共聚物的涂饰着色剂生产方法和所得涂饰着色剂。还涉及所得涂饰着色剂用于涂布纸张的用途。最后，涉及如此所得纸张。

此外，本发明还涉及本发明水溶性共聚物在生产预先分散和/或研磨过的矿物质的悬浮液中作为添加剂的用途。还涉及所得悬浮液在生产纸张涂饰着色剂中的应用。

最后，本发明涉及本发明水溶性共聚物在纺织、洗涤剂或涂料组合物中作为改善光亮度活化作用的添加剂的用途，还涉及包含所述水溶性共聚物的纺织、洗涤剂或涂料组合物。

所述造纸方法包括以下几个步骤：将颜料和/或矿物填料调成浆液；用所述悬浮液或浆液生产填料和/或涂饰着色剂；用所述涂饰着色剂和所述填料制造和/或涂布纸张。该方法中，本领域技术人员应记住需要获得呈现光亮度的强活化作用的最终产品，因而要尽可能获得白色；提高最终产品的白度是造纸厂关心的主要问题。下面通过本领域技术人员可得到的现有技术文献例举说明上述方法中激活光亮度的性能以及提高光亮度的已知手段。

所述方法中，先将矿物填料和/或颜料如碳酸钙、白云石、高岭土、滑石、石膏、氧化钛、缎光白或三氢氧化铝单独或以混合物形式调成浆液。为此利用这些颜料和/或矿物填料(也称为矿物质)的分散和/或研磨助剂。

应注意本说明书中谈到矿物质、填料和/或颜料，因为对于本申请而言这些术语有相同的含意。

这些分散和/或研磨助剂就其使悬浮液流体化而言起流变改进剂的作用。用研磨剂促进的研磨的机械作用还有助于使粒子尺寸减小。还可使用能调节所述矿物质悬浮液粘度的添加剂。

因此，本领域技术人员已知文献EP0 610 534，描述了如何制备通

过异氰酸酯单体与非质子单体共聚和用二醇聚烷撑单烷基胺或醚官能化得到的聚合物。该试剂用于研磨有机颜料特别有效。

还已知文献 WO 00/77058，描述了基于单-或二羧酸的不饱和衍生物、聚烷撑二醇的不饱和衍生物、不饱和聚硅氧烷化合物或不饱和酯的共聚物。这些共聚物在矿物填料悬浮液，尤其是水泥工业中作为分散剂。

还已知文献 WO 01/96007，描述了有接枝的烷氧基或羟基聚烷撑二醇官能团的水溶性离子共聚物，其作用是使颜料和/或矿物填料分散和/或促进其研磨。

类似地，本领域技术人员已知文献 FR 2 707 182，其中解释了如何利用基于聚丙烯酸盐和膦酸酯的聚合物使无机颜料的悬浮液流体化。

但这些文献和现有技术的其它文献都未教导烷氧基或羟基聚烷撑二醇基团的接枝改进光亮度的活化作用。

然后所述颜料和/或矿物填料的水悬浮液成为填料和/或涂饰着色剂的组成部分。

在填料的情况下，在生产纸张之前将所述填料加入纤维中；我们谈到加入所述物质中的填料，或在生产供给造纸机的纤维悬浮液过程中的填料，如 WO99/42657 中所述。所述填料可以颜料和/或矿物填料的悬浮液形式加入纤维中。也可在纤维中加入荧光增白剂。这些荧光增白剂是“为提高白度而加入洗涤剂中或用于处理纺织品或纸张的”荧光物质(A Dictionary of Science, Oxford University Press, Market House Books 1999)，此白度对于最终用户而言是很重要的问题。荧光增白剂一般是芪类(stylbenic)分子，具有吸收 UV 波长中部分光辐射以在可见光谱中重发射从而改善最终产品白度的性质。此白度用在有和没有 UV 下测量的纸张对 457nm 波长的漫反射系数表征，分别表示为 R_{457+UV} 和 R_{457-UV}；然后计算差值$\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$。这些系数按法国标准 NF Q 03-039 用满足试验标准 NF Q 03-038 要求的光谱色度计测量。还可用按标准 ISO/FDIS 11475 测量的系数 W(CIE)表征白度。

在涂饰着色剂的情况下，通过在颜料和/或矿物填料的水悬浮液中加入一定数量的添加剂制备涂饰着色剂。尤其是使用起粘合剂作用的胶

乳和荧光增白剂。最后，可在这些物质中加入在其开发所述增白剂的活性从而改善最终产品白度的意义上称为荧光增白剂“载体”或“活化剂”的化合物。

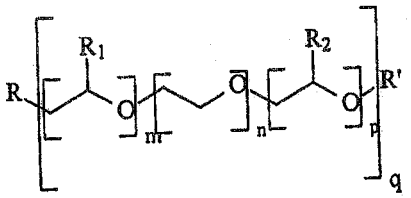
这样，为激活光亮度，公知的方法是在纸张涂饰着色剂中掺入某些化合物例如聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素(CMC)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、酪蛋白或淀粉，这些描述在文献“Optical Brightening of Coated Papers” (Allg. Papier-Rundschau, Nov. 5, 1982, No. 44, p. 1242)中。类似地，文献“Effect of Polyethylene Glycols on the Properties of Coating Colors and Coating Quality” (Wochbl. Papierfabr., Feb. 15, 1978, Vol. 106, No. 3, pp. 109-112)教导本领域技术人员如何用聚乙二醇在纸张涂饰着色剂中作为光亮度的载体。

本领域技术人员还已知文献 JP 60 134096，描述了如何利用包含丙烯酸或苯乙烯-丁二烯共聚物基胶乳粘合剂、填料例如碳酸钙、白垩、滑石、高岭土、或芪类或聚乙二醇化合物的涂饰着色剂涂布纸张。这使纸张的白度提高。最后，本领域技术人员已知文献 EP 1 001 083，描述一种包含至少一种聚乙烯醇和至少一种在中性或碱性 pH 下水溶性聚合物的聚合物组合物，用于纸张涂饰着色剂改善保水性和激活最终产品的光亮度。

本申请人为提高纸张光亮度的活化作用继续进行研究，意外地发现在颜料和/或矿物填料研磨方法、颜料和/或矿物填料分散方法、填料生产方法、涂饰着色剂生产方法中使用在至少一种烯键式不饱和单体上有至少一个接枝的烷氧基或羟基聚烷撑二醇官能团的水溶性共聚物可改善纸张光亮度的活化作用，从而改善最终产品的白度。

这样，根据本发明用水溶性共聚物作为光亮度活化剂的用途特征在于所述共聚物有接枝在至少一种烯键式不饱和单体上的至少一个烷氧基或羟基聚烷撑二醇官能团。

更具体地，本申请人发现所述共聚物中存在至少一种式(I)的单体：



(I)

其中

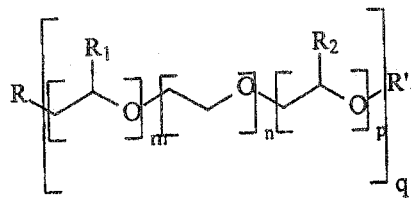
- m 和 p 代表烯化氧单元的数量，小于或等于 150，
- n 代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于 150，
- q 代表等于至少 1 的整数并使 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$，
- R_1 代表氢或甲基或乙基，
- R_2 代表氢或甲基或乙基，
- R 代表包含可聚合不饱和官能团的基团，优选属于乙烯基、和属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、和乙烯基邻苯二甲酸酯类、和属于氨基甲酸酯不饱和化合物如丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、α,α'-二甲基-异丙烯基-苄基氨基甲酸酯和烯丙基氨基甲酸酯类、和属于取代或未取代的烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类基团，
- R'代表氢或有 1 至 40 个碳原子的烃基，

可形成有接枝在至少一种烯键式不饱和单体上的至少一个烷氧基或羟基聚烷撑二醇官能团的共聚物，从而改善纸张光亮度的活化作用。

因此，根据本发明，所述水溶性共聚物包括：

a) 至少一种有羧酸或二羧酸或磷酸或膦酸或磺酸官能团的阴离子单体或其混合物，

b) 至少一种非离子单体，所述非离子单体由至少一种式(I)的单体或几种式(I)单体的混合物组成：



(I)

其中

- m和p代表烯化氧单元的数量，小于或等于150

- n代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于150

- q代表等于至少1的整数并使5≤(m+n+p)q≤150，优选15≤(m+n+p)q≤120，

- R_1代表氢或甲基或乙基，

- R_2代表氢或甲基或乙基，

- R代表包含可聚合不饱和官能团的基团，优选属于乙烯基、和属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、和乙烯基邻苯二甲酸酯类、和属于氨基甲酸酯不饱和化合物如丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、α,α'-二甲基-异丙烯基-苄基氨基甲酸酯和烯丙基氨基甲酸酯类、和属于取代或未取代的烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

- R'代表氢或有1至40个碳原子的烃基，优选代表有1至12个碳原子的烃基，更优选代表有1至4个碳原子的烃基，

c) 可选的，至少一种丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺型单体或其衍生物如N-[3-(二甲氨基)丙基]丙烯酰胺或N-[3-(二甲氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、及其混合物，或至少一种非水溶性单体如丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯，不饱和酯如甲基丙烯酸N-[2-(二甲氨基)乙基]酯或丙烯酸N-[2-(二甲氨基)乙基]酯，乙烯基化合物如乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、α-甲基苯乙烯及其衍生物，或至少一种阳离子单体或季铵如氯化或硫酸[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲铵、氯化或硫酸[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲铵、氯化或硫酸[3-(丙烯酰氨基)丙基]三甲铵、氯化或硫酸二甲基二烯丙基铵、氯化或硫酸[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]三甲铵，或至少一种有机氟化或有机甲硅烷基化单体，或这些单体之几种的混合物，

d) 可选的，至少一种有至少两个烯键式不饱和的单体，下文中称为交联单体，

组分a)、b)、c)和d)的比例之和等于100%。

所述共聚物使纸张光亮度的活化作用得到改善。

达到此目标归功于使用包含以下单体的水溶性共聚物:

a) 至少一种有单羧酸或二羧酸或磺酸或磷酸或膦酸官能团的烯键式不饱和阴离子单体或其混合物,

b) 至少一种式(I)的非离子单体,

c) 可选的,至少一种丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺型单体或其衍生物如 N-[3-(二甲氨基)丙基]丙烯酰胺或 N-[3-(二甲氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、及其混合物,或至少一种非水溶性单体如丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯,不饱和酯如甲基丙烯酸 N-[2-(二甲氨基)乙基]酯或丙烯酸 N-[2-(二甲氨基)乙基]酯,乙烯基化合物如乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、α-甲基苯乙烯及其衍生物,或至少一种阳离子单体或季铵如氯化或硫酸[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲铵、氯化或硫酸[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲铵、氯化或硫酸[3-(丙烯酰氨基)丙基]三甲铵、氯化或硫酸二甲基二烯丙基铵、氯化或硫酸[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]三甲铵,或至少一种有机氟化或有机甲硅烷基化单体,或这些单体之几种的混合物,

d) 可选的,至少一种交联单体,

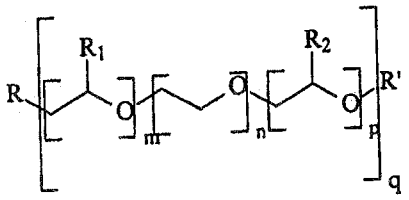
组分 a)、b)、c)和 d)的比例之和等于 100%。

根据本发明,有接枝在至少一种烯键式不饱和单体上的至少一个烷氧基或羟基聚烷撑二醇官能团的水溶性共聚物导致纸张光亮度的活化作用改善的用途,特征在于所述水溶性共聚物由以下单体组成:

a) 至少一种有单羧酸或二羧酸或磺酸或磷酸或膦酸官能团的烯键式不饱和阴离子单体或其混合物,选自具有单羧酸官能团的烯键式不饱和单体,如丙烯酸或甲基丙烯酸或二酸的半酯如马来酸或衣康酸的 C_1-C_4 单酯或其混合物,选自具有二羧酸官能团的烯键式不饱和单体,如巴豆酸、异巴豆酸、肉桂酸、衣康酸、马来酸、或羧酸酐如马来酐,选自具有磺酸官能团的烯键式不饱和单体,如丙烯酰氨基-甲基-丙磺酸、甲代烯丙基磺酸钠、乙烯基磺酸和苯乙烯磺酸,或选自具有磷酸官能团的烯键式不饱和单体,如乙烯基磷酸、甲基丙烯酸磷酸乙二醇酯、甲基丙

烯酸磷酸丙二醇酯、丙烯酸磷酸乙二醇酯、丙烯酸磷酸丙二醇酯及其乙氧基化物，或选自具有膦酸官能团的烯键式不饱和单体，如乙烯基膦酸，

b) 至少一种式(I)的非离子烯键式不饱和单体或几种式(I)单体的混合物：



(I)

其中

- m和p代表烯化氧单元的数量，小于或等于150

- n代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于150

- q代表等于至少1的整数并使 $5\leq(m+n+p)q\leq150$、优选使 $15\leq(m+n+p)q\leq120$

- R_1代表氢或甲基或乙基

- R_2代表氢或甲基或乙基

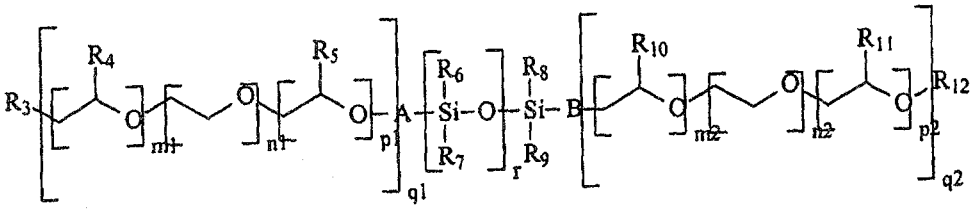
- R代表包含可聚合不饱和官能团的基团，优选属于乙烯基、和属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、和乙烯基邻苯二甲酸酯类、和属于氨基甲酸酯不饱和化合物如丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、α,α'-二甲基-异丙烯基-苄基氨基甲酸酯和烯丙基氨基甲酸酯类、和属于取代或未取代的烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

- R'代表氢或有1至40个碳原子的烃基，优选代表有1至12个碳原子的烃基、甚至更优选有1至4个碳原子的烃基，

c) 可选的，至少一种丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺型单体或其衍生物如N-[3-(二甲氨基)丙基]丙烯酰胺或N-[3-(二甲氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、及其混合物，或至少一种非水溶性单体如丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯，不饱和酯如甲基丙烯酸N-[2-(二甲氨基)乙基]酯或丙烯酸N-[2-(二甲氨基)乙基]酯，乙烯基化合物如乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、α-甲基苯乙烯及其衍生物，或至少一种阳离子单体或季铵如氯化或硫酸[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲铵、氯化或硫酸[2-(丙

烯酰氧基)乙基]三甲铵、氯化或硫酸[3-(丙烯酰氨基)丙基]三甲铵、氯化或硫酸二甲基二烯丙基铵、氯化或硫酸[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]三甲铵，或至少一种有机氟化或有机甲硅烷基化单体，优选选自式(IIa)或(IIb)的分子：

式(IIa)



其中

- m_1、p_1、m_2和p_2代表烯化氧单元的数量，小于或等于150，

- n_1和n_2代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于150，

- q_1和q_2代表等于至少1的整数并使$0\leq(m_1+n_1+p_1)q_1\leq150$和$0\leq(m_2+n_2+p_2)q_2\leq150$，

- r代表使$1\leq r\leq200$的数，

- R_3代表包含可聚合不饱和官能团的基团，优选属于乙烯基、和属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、和乙烯基邻苯二甲酸酯类、和属于氨基甲酸酯不饱和化合物如丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、α,α'-二甲基-异丙烯基-苄基氨基甲酸酯和烯丙基氨基甲酸酯类、和属于取代或未取代的烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

- R_4、R_5、R_{10}和R_{11}代表氢或甲基或乙基

- R_6、R_7、R_8和R_9代表有1至20个碳原子的直链或支链烷基、芳基、烷芳基或芳烷基或其混合物

- R_{12}代表有1至40个碳原子的烃基

- A和B为可能存在的基团，在此情况下代表有1至4个碳原子的烃基，

式(IIb)

$$R-A-Si(OB)_3$$

其中

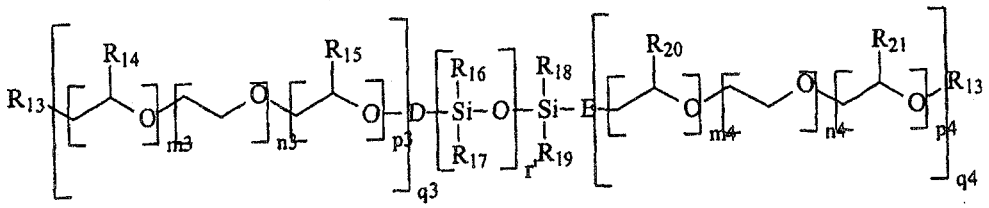
- R 代表包含可聚合不饱和官能团的基团，优选属于乙烯基、和属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、和乙烯基邻苯二甲酸酯类、和属于氨基甲酸酯不饱和化合物如丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、α,α'-二甲基-异丙烯基-苄基氨基甲酸酯和烯丙基氨基甲酸酯类、和属于取代或未取代的烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

- A 为可能存在的基团，在此情况下代表有 1 至 4 个碳原子的烃基，

- B 代表有 1 至 4 个碳原子的烃基，

或这些单体之几种的混合物，

d) 可选的，至少一种交联单体，选自但不限于乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙烯酸烯丙酯、马来酸烯丙酯、亚甲基-双-丙烯酰胺、亚甲基-双-甲基丙烯酰胺、四烯丙氧基乙烷、氰脲酸三烯丙酯、由多元醇如季戊四醇、山梨醇或蔗糖等制备的烯丙基醚，或选自式(III)的分子：



(III)

其中

- m_3、p_3、m_4和 p_4代表烯化氧单元的数量，小于或等于 150，

- n_3和 n_4代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于 150，

- q_3 和 q_4 代表等于至少 1 的整数并使 $0\leq(m_3+n_3+p_3)q_3\leq150$ 和 $0\leq(m_4+n_4+p_4)q_4\leq150$，

- r'代表使 $1\leq r'\leq200$ 的数，

- R_{13}代表包含可聚合不饱和官能团的基团，优选属于乙烯基、和属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、和乙烯基邻苯二甲酸酯类、和属于氨基甲酸酯不饱和化合物如丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、α,α'-二甲基-异丙烯基-苄基氨基甲酸酯和烯丙基氨基甲酸酯类、和属于取代或未取代的烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键

式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

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

- R_{16}、R_{17}、R_{18}和R_{19}代表有 1 至 20 个碳原子的直链或支链烷基、芳基、烷芳基或芳烷基或其混合物，

- D 和 E 为可能存在的基团，在此情况下代表有 1 至 4 个碳原子的烃基，

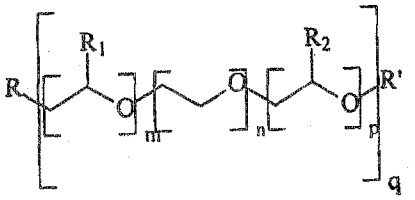
或这些单体之几种的混合物，

组分 a)、b)、c)和 d)的比例之和等于 100%。

更特别地，上述共聚物的用途特征在于所述水溶性共聚物按重量计由以下单体组成：

a) 2 至 95%、更特别地 5 至 90%的至少一种有单羧酸或二羧酸或磺酸或磷酸或膦酸官能团的烯键式不饱和阴离子单体或其混合物，选自具有单羧酸官能团的烯键式不饱和单体，如丙烯酸或甲基丙烯酸或二酸的半酯如马来酸或衣康酸的 C_1-C_4 单酯或其混合物，选自具有二羧酸官能团的烯键式不饱和单体，如巴豆酸、异巴豆酸、肉桂酸、衣康酸、马来酸、或羧酸酐如马来酐，或选自具有磺酸官能团的烯键式不饱和单体，如丙烯酰氨基-甲基-丙磺酸、甲代烯丙基磺酸钠、乙烯基磺酸和苯乙烯磺酸，或选自具有磷酸官能团的烯键式不饱和单体，如乙烯基磷酸、甲基丙烯酸磷酸乙二醇酯、甲基丙烯酸磷酸丙二醇酯、丙烯酸磷酸乙二醇酯、丙烯酸磷酸丙二醇酯及其乙氧基化物，或选自具有膦酸官能团的烯键式不饱和单体，如乙烯基膦酸，

b) 2 至 95%、更特别地 5 至 90%的至少一种式(I)的非离子烯键式不饱和单体或几种式(I)单体的混合物：



(I)

其中

- m 和 p 代表烯化氧单元的数量，小于或等于 150

- n 代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于 150

- q 代表等于至少 1 的整数并使 $5 \leq (m+n+p)q \leq 150$、优选使 $15 \leq (m+n+p)q \leq 120$

- R_1代表氢或甲基或乙基

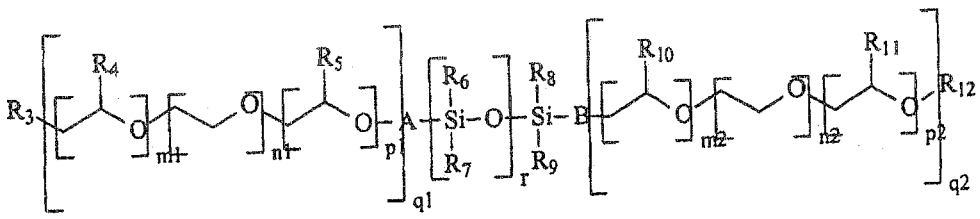
- R_2代表氢或甲基或乙基

- R 代表包含可聚合不饱和官能团的基团，优选属于乙烯基、和属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、和乙烯基邻苯二甲酸酯类、和属于氨基甲酸酯不饱和化合物如丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、α,α'-二甲基-异丙烯基-苄基氨基甲酸酯和烯丙基氨基甲酸酯类、和属于取代或未取代的烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

- R'代表氢或有 1 至 40 个碳原子的烃基，优选代表有 1 至 12 个碳原子的烃基、甚至更优选有 1 至 4 个碳原子的烃基，

c) 0 至 50%的至少一种丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺型单体或其衍生物如 N-[3-(二甲氨基)丙基]丙烯酰胺或 N-[3-(二甲氨基)丙基]甲基丙烯酰胺、及其混合物，或至少一种非水溶性单体如丙烯酸烷基酯或甲基丙烯酸烷基酯，不饱和酯如甲基丙烯酸 N-[2-(二甲氨基)乙基]酯或丙烯酸 N-[2-(二甲氨基)乙基]酯，乙烯基化合物如乙酸乙烯酯、乙烯基吡咯烷酮、苯乙烯、α-甲基苯乙烯及其衍生物，或至少一种阳离子单体或季铵如氯化或硫酸[2-(甲基丙烯酰氧基)乙基]三甲铵、氯化或硫酸[2-(丙烯酰氧基)乙基]三甲铵、氯化或硫酸[3-(丙烯酰氨基)丙基]三甲铵、氯化或硫酸二甲基二烯丙基铵、氯化或硫酸[3-(甲基丙烯酰氨基)丙基]三甲铵，或一种有机氟化单体或有机甲硅烷基化单体，优选选自式(IIa)或(IIb)的分子:

式(IIa)



其中

- m_1、p_1、m_2和p_2代表烯化氧单元的数量，小于或等于150

- n_1和n_2代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于150

- q_1和q_2代表等于至少1的整数并使$0\leq(m_1+n_1+p_1)q_1\leq150$和$0\leq(m_2+n_2+p_2)q_2\leq150$

- r代表使$1\leq r\leq200$的数

- R_3代表包含可聚合不饱和官能团的基团，优选属于乙烯基、和属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、和乙烯基邻苯二甲酸酯类、和属于氨基甲酸酯不饱和化合物如丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、α,α'-二甲基-异丙烯基-苄基氨基甲酸酯和烯丙基氨基甲酸酯类、和属于取代或未取代的烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

- R_4、R_5、R_{10}和R_{11}代表氢或甲基或乙基

- R_6、R_7、R_8和R_9代表有1至20个碳原子的直链或支链烷基、芳基、烷芳基或芳烷基或其混合物

- R_{12}代表有1至40个碳原子的烃基

- A和B为可能存在的基团，在此情况下代表有1至4个碳原子的烃基，

式(IIb)

$$R-A-Si\ (OB)_3$$

其中

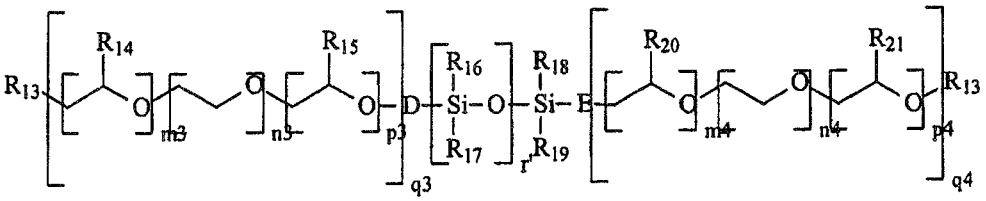
- R代表包含可聚合不饱和官能团的基团，优选属于乙烯基、和属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、和乙烯基邻苯二甲酸酯类、和属于氨基甲酸酯不饱和化合物如丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、α,α'-二甲基-异丙烯基-苄基氨基甲酸酯和烯丙基氨基甲酸酯类、和属于取代或未取代的烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

- A为可能存在的基团，在此情况下代表有1至4个碳原子的烃基，

- B代表有1至4个碳原子的烃基，

或这些单体之几种的混合物，

d) 0至30%的至少一种交联单体，选自但不限于乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙烯酸烯丙酯、马来酸烯丙酯、亚甲基-双-丙烯酰胺、亚甲基-双-甲基丙烯酰胺、四烯丙氧基乙烷、氰脲酸三烯丙酯、由多元醇如季戊四醇、山梨醇或蔗糖等制备的烯丙基醚，或选自式(III)的分子:



(III)

其中

- m_3、p_3、m_4和p_4代表烯化氧单元的数量，小于或等于150

- n_3和n_4代表环氧乙烷单元的数量，小于或等于150

- q_3和q_4代表等于至少1的整数并使$0\leq(m_3+n_3+p_3)q_3\leq150$和$0\leq(m_4+n_4+p_4)q_4\leq150$

- r'代表使$1\leq r'\leq200$的数

- R_{13}代表包含可聚合不饱和官能团的基团，优选属于乙烯基、和属于丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸、衣康酸、巴豆酸、和乙烯基邻苯二甲酸酯类、和属于氨基甲酸酯不饱和化合物如丙烯酰氨基甲酸酯、甲基丙烯酰氨基甲酸酯、α,α'-二甲基-异丙烯基-苄基氨基甲酸酯和烯丙基氨基甲酸酯类、和属于取代或未取代的烯丙基或乙烯基醚类、或属于烯键式不饱和酰胺或酰亚胺类的基团，

- R_{14}、R_{15}、R_{20}和R_{21}代表氢或甲基或乙基

- R_{16}、R_{17}、R_{18}和R_{19}代表有1至20个碳原子的直链或支链烷基、芳基、烷芳基或芳烷基或其混合物

- D和E为可能存在的基团，在此情况下代表有1至4个碳原子的烃基，

或这些单体之几种的混合物，

组分a)、b)、c)和d)的比例之和等于100%。

本发明所用共聚物通过已知的自由基共聚方法在溶液中、在直接或

反相乳液中、在适合溶剂中的悬浮液或沉淀中在已知催化体系和转移剂存在下或利用受控自由基聚合法如称为 Reversible Addition Fragmentation Transfer(RAFT)的方法、称为 Atom Transfer Radical Polymerization(ATRP) 的方法、称为 Nitroxide Mediated Polymerization(NMP)的方法、或称为 Cobaloxime Mediated Free Radical Polymerization 的方法获得。

以酸形式得到的而且可能已蒸馏过的该共聚物还可用一或多种有一价中和官能团或多价中和官能团的中和剂完全或部分地中和，例如所述一价官能团选自碱性阳离子特别是钠、钾、锂、铵或伯、仲或叔脂族和/或环状胺例如硬脂胺、乙醇胺(一-、二-、三-乙醇胺)、一和二乙胺、环己胺、甲基环己胺、氨甲基丙醇、吗啉，所述多价官能团选自碱土二价阳离子特别是镁和钙、或锌和三价阳离子尤其包括铝、或其它更高价的阳离子。各种中和剂根据适合各种化合价的官能团的中和速度进行操作。

根据另一种变型，所述共聚反应得到的共聚物可在所述全部或部分中和反应之前或之后按本领域技术人员已知的统计(statistical)或动态法用选自水、甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、丁醇、丙酮、四氢呋喃或其混合物的一或多种极性溶剂处理而分成几相。

其中一相对应于本发明作为改善纸张光亮度活化作用的试剂所用的共聚物。

本发明还涉及有接枝在至少一种烯键式不饱和单体上的至少一个烷氧基或羟基聚烷撑二醇官能团的共聚物，可用其改善纸张、洗涤剂、纺织品和涂料的光亮度活化作用。

因此，根据本发明，其作用是改善光亮度活化作用的试剂特征在于它是上述水溶性共聚物。

所述共聚物的比粘度用符号η_{spe}表示，如下测定。

取聚合物溶液获得对应于 2.5g 苏打中和的干聚合物和 50ml 软化水的溶液。然后用置于控制在 25℃的恒温浴内的 Baume 常数等于 0.000105 的毛细管粘度计测量给定体积的上述包含所述共聚物的溶液的流出(runoff)时间、和相同体积的不含所述共聚物的软化水的流出时间。则可按以下关系式确定比粘度η_{spe}：

$$\eta_{spe} = \frac{(\text{聚合物溶液的流出时间}) - (\text{软化水的流出时间})}{\text{软化水的流出时间}}$$

所述毛细管一般这样选择以使纯软化水的流出时间为约 60 至 100 秒，从而获得高精度的比粘度测量结果。

本发明还涉及使用所述共聚物的分散方法。

本发明分散方法特征在于使用所述共聚物，特别地使用相对于填料和/或颜料的干重 0.05 至 5%干重的所述共聚物，更特别地使用相对于填料和/或颜料的干重 0.1 至 3%干重的所述共聚物。

本发明矿物质水悬浮液的分散方法特征在于所述矿物质选自碳酸钙、白云石、高岭土、滑石、石膏、氧化钛、缎光白或三氢氧化铝、云母及这些填料的混合物，如滑石-碳酸钙或碳酸钙-高岭土混合物、或碳酸钙与三氢氧化铝的混合物、或与合成或天然纤维的混合物或矿物的共结构如滑石-碳酸钙或滑石-二氧化钛共结构，更特别地由碳酸钙如选自大理石、方解石、白垩或其混合物的天然碳酸钙组成。

本发明还涉及使用所述共聚物的研磨方法。

本发明矿物质水悬浮液中的研磨方法特征在于使用所述共聚物，特别地使用相对于填料和/或颜料的干重 0.05 至 5%干重的所述共聚物，更特别地使用相对于填料和/或颜料的干重 0.1 至 3%干重的所述共聚物。

本发明矿物质水悬浮液中的研磨方法特征在于所述矿物质选自碳酸钙、白云石、高岭土、滑石、石膏、氧化钛、缎光白或三氢氧化铝、云母及这些填料的混合物，如滑石-碳酸钙或碳酸钙-高岭土混合物、或碳酸钙与三氢氧化铝的混合物、或与合成或天然纤维的混合物或矿物的共结构如滑石-碳酸钙或滑石-二氧化钛共结构，更特别地由碳酸钙如选自大理石、方解石、白垩或其混合物的天然碳酸钙组成。

本发明还涉及使用所述共聚物的填料生产方法。

本发明填料生产方法特征在于使用所述共聚物，特别地使用相对于填料和/或颜料的干重 0.05 至 5%干重的所述共聚物，更特别地使用相对于填料和/或颜料的干重 0.1 至 1%干重的所述共聚物。

本发明还涉及使用所述共聚物的涂饰着色剂生产方法。

本发明涂饰着色剂生产方法特征在于使用所述共聚物，特别地使用相对于填料和/或颜料的干重 0.05 至 5%干重的所述共聚物，更特别地使用相对于填料和/或颜料的干重 0.1 至 3%干重的所述共聚物。本发明分散和/或研磨和/或有添加剂的填料和/或颜料(也称为矿物质)的共聚物水悬浮液特征在于包含所述共聚物，更特别地包含相对于填料和/或颜料的总干重 0.05 至 5%干重的所述共聚物，更特别地相对于填料和/或颜料的干重 0.1 至 3%干重的所述共聚物。

其特征还在于所述填料和/或颜料选自碳酸钙、白云石、高岭土、滑石、石膏、氧化钛、缎光白或三氢氧化铝、云母及这些填料的混合物，如滑石-碳酸钙或碳酸钙-高岭土混合物、或碳酸钙与三氢氧化铝的混合物、或与合成或天然纤维的混合物或矿物的共结构如滑石-碳酸钙或滑石-二氧化钛共结构、或造纸工业惯用的其它填料和/或颜料及其混合物。

优选，根据本发明的矿物质水悬浮液特征在于所述矿物质是碳酸钙如选自大理石、方解石、白垩或其混合物的天然碳酸钙。

根据本发明的填料特征在于包含所述共聚物，特别地包含相对于填料和/或颜料的总干重 0.05 至 5%干重的所述共聚物，更特别地相对于填料和/或颜料的总干重 0.1 至 1%干重的所述共聚物。

根据本发明的涂饰着色剂特征在于包含所述共聚物，特别地包含相对于填料和/或颜料的总干重 0.05 至 5%干重的所述共聚物，更特别地相对于填料和/或颜料的总干重 0.1 至 2%干重的所述共聚物。

根据本发明制造和/或涂布的纸张特征在于包含所述共聚物。

根据本发明的纺织组合物特征在于包含所述共聚物。

根据本发明的洗涤剂组合物特征在于包含所述共聚物。

根据本发明的涂料组合物特征在于包含所述共聚物。

以下实施例(不全面的)有助于更好地理解本发明的范围和益处。

实施例 1

该实施例涉及本发明共聚物在矿物填料分散方法中的应用。还涉及

所得悬浮液在生产涂饰着色剂中的应用，所述涂饰着色剂用于涂布纸张。该实施例还涉及所得纸张光亮度和白度的测量。更准确地说，该实施例的目的是证明包含接枝在至少一种烯键式不饱和单体上的至少一个烷氧基或羟基聚烷撑二醇官能团的本发明水溶性共聚物与没有此接枝官能团的现有技术聚合物相比的有效性。

对应于该实施例的试验中，第一步是按本领域技术人员公知的方法之一使矿物质的悬浮液分散。

如下测定所述悬浮液的Brookfield™粘度。

用RVT型Brookfield™粘度计在无搅拌的烧杯中于23℃的温度和10rpm和100rpm的两种转速下用适合的转子测量悬浮液的Brookfield™粘度。旋转1分钟后读取读数。得到两个Brookfield™粘度测量值，分别表示为μ_{10}和μ_{100}。

使试样在所述烧杯中静置8天，在无搅拌的烧杯中加入RVT型Brookfield™粘度计的适合转子于23℃的温度和10rpm和100rpm的两种转速下测量悬浮液的Brookfield™粘度(μ_{10}和μ_{100})。旋转1分钟后(搅拌之前的Brookfield™粘度)读取读数。还在所述烧杯搅拌5分钟后(搅拌之后的Brookfield™粘度)进行同样的Brookfield™粘度测量(μ_{10}和μ_{100})。

然后所述悬浮液成为涂饰着色剂的组成部分。

该实施例中，在100份(重)所述研磨过的碳酸钙悬浮液的干颜料中掺入15份(干重)DOW CHEMICAL以商品名DL920™出售的苯乙烯-丁二烯胶乳和1份(重)BAYER以商品名Blancophor P™出售的荧光增白剂制备各涂饰着色剂。

采用与用于矿物质水悬浮液相同的方法测定所述涂饰着色剂的初始粘度。

用所述涂饰着色剂涂布CASCADES LA ROCHETTE生产的支承纸板，用参数R_{457+UV}、R_{457-UV}、ΔUV和W(CIE)表征其白度，分别等于70.3、70.0、0.3和49.4。每一涂布试验使用21×29.7cm比重为223g/m^{2}的纸板，用被测试的涂饰着色剂涂布。所述涂布用实验室涂布机完成，有由

ERICHSEN 以商品名 Mod. KCC 202™出售的可互换辊。每个纸板涂布至 21g/m^2，然后在不通风的烘箱内于 50℃干燥 5 分钟。

1 号试验

该试验说明现有技术，用 0.75%干重(相对于矿物填料的干重测量)的现有技术共聚物分散碳酸钙悬浮液，所述悬浮液中 75%(重)的粒子直径小于 1μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)，干物质含量为 72%。

所述共聚物由 70%(重)丙烯酸和 30%(重)马来酸酐组成。其比粘度为 1.4，用苏打中和。

2 号试验

该试验说明本发明，用 0.75%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物分散碳酸钙悬浮液，所述悬浮液中 75%(重)的粒子直径小于 1μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)，干物质含量为 72%。

所述共聚物的比粘度为 1.2，用钾碱中和，组成如下：

a) 13.5%丙烯酸和 3.5%甲基丙烯酸

b) 83%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

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

对 1 号和 2 号试验，测定涂饰着色剂的干物质含量、pH、及在 10rpm 和 100rpm 下的 Brookfield™粘度(μ_{10}和μ_{100})。

最后，按标准 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 测量涂布纸板的参数 R_{457+UV}和R_{457-UV}，然后计算差值$\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$，还按标准 ISO/FDIS 11475 测量 W(CIE)参数。

1 号和 2 号试验的结果示于表 I 中。

表 I

试验		涂饰着色剂的特性				涂布纸板的白度			
现有技术/本发明	序号	NVM (%)	pH	μ_{10}	μ_{100}	R_{457+UV}	R_{457-UV}	ΔUV	W(CIE)
现有技术	1	64.8	8.1	1780	325	88.9	83.7	5.2	92.4
本发明	2	65.1	8.1	5360	860	91.6	82.9	8.7	103.9

表 I 表明使用分子量 2000 的包含接枝的甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯官能团的本发明共聚物(如 2 号试验所示,通过单体 b)的描述)使涂布纸板的光亮度活化作用和白度明显改善。

此外,还注意到按本发明所得涂饰着色剂的 Brookfield™粘度适合于正常工业应用。

实施例 2

该实施例涉及本发明共聚物在矿物填料研磨方法中的应用。还涉及所得悬浮液在生产涂饰着色剂中的应用,所述涂饰着色剂用于涂布纸张。该实施例还涉及所得纸张光亮度和白度的测量。最后,该实施例的目的是说明单体 b)的比率对涂布纸张白度的影响。

对应于该实施例的试验中,第一步是按以下方法研磨矿物质的悬浮液。

- 使用有旋转叶轮的 Dyno-Mill™型固定汽缸研磨机,研磨体由直径在 0.6 和 1mm 之间的锆基球组成。
- 研磨体所占总体积为 1000cm^3,而其质量为 2700g。
- 研磨室的容积为 1400cm^3。
- 研磨机的周边速度为 10m/s。
- 颜料悬浮液以 40L/h 的速度循环。
- Dyno-Mill™的输出端配备 200μm 级分离器,可用于分离研磨所得悬浮液和研磨体。
- 研磨试验过程中温度保持在约 60℃。

如下测定所述悬浮液的粒度。

研磨结束后 1 小时,将颜料悬浮液的试样回收在烧杯中,用

Sedigraph™ 5100粒度分析仪测量其粒度(用小于2μm粒子的%重表示)。

按实施例1中所述方法测定所述悬浮液的Brookfield™粘度。

然后所述悬浮液成为涂饰着色剂的组成部分。

该实施例中，在100份(重)所述研磨过的碳酸钙悬浮液的干颜料中掺入10份(干重)DOW CHEMICAL以商品名DL920™出售的苯乙烯-丁二烯胶乳和1份(重)BAYER以商品名Blancophor™出售的荧光增白剂制备各涂饰着色剂。

用所述涂饰着色剂涂布预涂纸张。用参数R_{457+UV}、R_{457-UV}、ΔUV和W(CIE)表征其白度，分别等于88.4、85.8、2.6和89.5。

每一涂布试验使用21×29.7cm比重为96g/m^{2}的纸张，用被测试的涂饰着色剂涂布。所述涂布用实验室涂布机完成，有ERICHSEN以商品名Mod. KCC 202™出售的可互换辊。每张纸涂布至15g/m^2，然后在不通风的烘箱内于50℃干燥5分钟。

3号试验

该试验说明现有技术，用0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的现有技术丙烯酸均聚物研磨碳酸钙悬浮液，研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含20%(重) 直径小于2μm(用Sedigraph™ 5100粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为76%。

所述丙烯酸均聚物的比粘度为0.64，用氢氧化钙和氢氧化钠中和。

4号试验

该试验说明本发明，用0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含20%(重) 直径小于2μm(用Sedigraph™ 5100粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为76%。

所述共聚物的比粘度为1.08，用苏打中和，组成如下：

a) 89.8%丙烯酸和0.2%甲基丙烯酸

b) 10%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

5 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 1.01，用苏打中和，组成如下:

a) 79.6%丙烯酸和 0.4%甲基丙烯酸

b) 20%式(I)的单体，其中:

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

6 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 1.08，用苏打中和，组成如下:

a) 69.5%丙烯酸和 0.5%甲基丙烯酸

b) 30%式(I)的单体，其中:

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

7号试验

该试验说明本发明，用0.70%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含20%(重) 直径小于2μm(用Sedigraph™ 5100粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为76%。

所述共聚物的比粘度为1.56，用苏打中和，组成如下:

a) 8.5%丙烯酸和1.5%甲基丙烯酸

b) 90%式(I)的单体，其中:

R_1代表氢

R_2代表氢

R代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

8号试验

该试验说明现有技术,用1%干重(相对于矿物填料的干重测量)的现有技术丙烯酸均聚物研磨碳酸钙悬浮液，研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含20%(重) 直径小于2μm(用Sedigraph™ 5100粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为76%。

所述丙烯酸均聚物的比粘度为0.64，用氢氧化钙和氢氧化钠中和。

9号试验

该试验说明本发明,用1%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含20%(重)直径小于2μm(用Sedigraph™ 5100粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为76%。

所述共聚物的比粘度为0.64，用苏打中和，组成如下:

a) 94.5%丙烯酸和0.5%甲基丙烯酸

b) 5%式(I)的单体，其中:

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

对 3 至 9 号试验，在搅拌之前和之后测定矿物质悬浮液的干物质含量、pH、用小于 1 和 2μm 粒子的重量百分率表征的粒度、及在 10rpm 和 100rpm 下的 Brookfield™粘度(μ_{10}和μ_{100})，在 t=0 和 t=8 天时测定。

最后，按标准 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 测量涂布纸张的参数 R_{457+UV}和 R_{457-UV}，然后计算差值$\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$，还按标准 ISO/FDIS 11475 测量 W(CIE)参数。

3 至 9 号试验的结果示于表 II 中。

表 II

试验		聚合物的组成	η_{spe}	干物质含量(%)	pH	粒度		t=0 时 Brookfield 粘度(mPa.s)		搅拌之前 t=8 天时 Brookfield 粘度(mPa.s)		搅拌之后 t=8 天时 Brookfield 粘度(mPa.s)		白度			
No.	现有技术/本发明					%<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)
3	现有技术	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	本发明	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	本发明	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	本发明	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	本发明	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	现有技术	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	本发明	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 的甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯

表 II 表明不管单体 b)的比率如何，在矿物填料研磨法中使用本发明共聚物可显著地改善涂布纸张的光亮度活化作用，使其白度明显改善，如试验 4、5、6、7 和 9 中所述。

此外，这些结果还证明用本发明共聚物可获得在不搅拌的情况下储存后可使用的矿物填料悬浮液。

实施例 3

该实施例涉及本发明共聚物在矿物填料研磨方法中的应用。还涉及所得悬浮液在生产涂饰着色剂中的应用，所述涂饰着色剂用于涂布纸张。该实施例还涉及所得纸张光亮度和白度的测量。最后，该实施例的目的是说明接枝的烷氧基聚烷撑二醇链长(即针对单体 b)所述式(I)中(m+n+p)q 值)的影响，和使所述烷氧基聚烷撑二醇基团接枝在聚合物主链上的分子的化学性质的影响。

该实施例中，第一步是按实施例 2 中所述方法研磨矿物质的悬浮液。按实施例 2 中所述方法测定其粒度和 Brookfield™粘度。然后按实施例 2 中所述方法配制使所述悬浮液成为涂饰着色剂的组成部分。最后，按实施例 2 中所述方法用所述涂饰着色剂涂布纸张，涂布量等于 15g/m^2。所述纸张是 21×29.7cm 比重为 96g/m^2 的预涂纸张。用参数 R_{457+UV}、R_{457-UV}、ΔUV 和 W(CIE)表征其白度，分别等于 88.4、85.8、2.6 和 89.5。

10 号试验

该试验说明现有技术，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的现有技术丙烯酸均聚物研磨碳酸钙悬浮液，研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述丙烯酸均聚物的比粘度为 0.64，用氢氧化钙和氢氧化钠中和。

11 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 0.84，用苏打中和，组成如下：

a) 18%甲基丙烯酸

b) 82%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 8

12 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 0.78，用苏打中和，组成如下：

a) 8.3%丙烯酸和 8.7%甲基丙烯酸

b) 83%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 17

13 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 1.47，用苏打中和，组成如下：

a) 17%丙烯酸

b) 77.6%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酰氨基甲酸酯基，甲基丙烯酸乙二醇酯与甲苯二异氰酸酯反应的产物

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

c) 5.4%丙烯酸乙酯

14 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 3.66，用钠中和，组成如下:

a) 10%甲基丙烯酸

b) 90%式(I)的单体，其中:

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表 3-异丙烯基-α,α-二甲基苄基氨基甲酸酯

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

对 10 至 14 号试验，在搅拌之前和之后测定矿物质悬浮液的干物质含量、pH、用小于 1 和 2μm 粒子的重量百分率表征的粒度、及在 10rpm 和 100rpm 下的 Brookfield™粘度(μ_{10}和μ_{100})，在 t=0 和 t=8 天时测定。

最后，按标准 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 测量涂布纸张的参数 R_{457+UV}和R_{457-UV}，然后计算差值$\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$，还按标准 ISO/FDIS 11475 测量 W(CIE)参数。

10 至 14 号试验的结果示于表 III 中。

表 III

试验		聚合物的组成	η_{spe}	干物质含量(%)	pH	粒度		t=0 时 Brookfield 粘度(mPa.s)		搅拌之前 t=8 天时 Brookfield 粘度(mPa.s)		搅拌之后 t=8 天时 Brookfield 粘度(mPa.s)		白度			
No.	现有技术/本发明					%<2 μm	%<1 μm	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	R_{457} +UV	R_{457} +UV	Δ UV	W (CIE)
10	现有技术	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
11	本发明	18% AMA 82% M MePEG350	0.84	75.3	8.8	60.4	35.4	390	290	18750	2030	7540	890	96.5	85.5	11	110.9
12	本发明	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	10.6	109.5
13	本发明	17% AA 77.6% MAEG-TDI-MePEG5000 5.4% AE	1.47	75.7	9.3	63.4	36.9	300	190	3800	820	590	280	96.1	85.0	11.1	112.6
14	本发明	10% AA 90% IDMBI MePEG5000	3.66	75.3	8.6	60.6	33.5	1630	460	12300	1500	2960	740	95.0	85.3	9.7	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 的甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯

M MePEG5000 表示：分子量 750 的甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯

MAEG-TDI-MePEG5000 表示：甲基丙烯酰氨基甲酸酯，甲基丙烯酸乙二醇酯和甲苯二异氰酸酯的反应产物和分子量为 5000 的甲氧基聚乙二醇

M MePEG5000 表示：分子量 5000 的甲氧基聚乙二醇与 3-异丙烯基-α,α'-二甲基苄基异氰酸酯的反应产物

表 III 表明一方面对于包含烷氧基聚烷撑二醇基团的单体 b)的不同性质，另一方面对于通过式(I)所述单体 b)的定义中在 5 和 150 之间的(m+n+p)q 值，在矿物填料研磨法中使用本发明共聚物可显著地改善涂布纸张的光亮度活化作用及其白度。

此外，这些结果还证明用本发明共聚物可获得在不搅拌的情况下储存后可使用的矿物填料悬浮液。

实施例 4

该实施例涉及本发明共聚物在矿物填料研磨方法中的应用。还涉及所得悬浮液在生产涂饰着色剂中的应用，所述涂饰着色剂用于涂布纸张。该实施例还涉及所得纸张光亮度和白度的测量。最后，该实施例的目的是说明本发明共聚物的选自组分 c)和 d)的单体性质的影响。

该实施例中，第一步是按实施例 2 中所述方法研磨矿物质的悬浮液。按实施例 2 中所述方法测定其粒度和 Brookfield™粘度。然后按实施例 2 中所述方法配制使所述悬浮液成为涂饰着色剂的组成部分。最后，按实施例 2 中所述方法用所述涂饰着色剂涂布纸张，涂布量等于 15g/m^2。所述纸张是 21×29.7cm 比重为 96g/m^2 的预涂纸张。用参数 R_{457+UV}、R_{457-UV}、ΔUV 和 W(CIE)表征其白度，分别等于 88.4、85.8、2.6 和 89.5。

15 号试验

该试验说明现有技术，用 0.70%干重(相对于矿物填料的干重测量)的现有技术丙烯酸均聚物研磨碳酸钙悬浮液，研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述丙烯酸均聚物的比粘度为 0.64，用氢氧化钙和氢氧化钠中和。

16 号试验

该试验说明本发明，用 0.70%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 2.74，用苏打中和，组成如下：

a) 11.8%丙烯酸和16%甲基丙烯酸

b) 69.2%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

c) 3%式(IIb)的单体，其中

R代表乙烯基

B代表甲基

17号试验

该试验说明本发明，用0.70%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含20%(重) 直径小于2μm(用Sedigraph™ 5100粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为76%。

所述共聚物的比粘度为2.88，用苏打中和，组成如下：

a) 11.8%丙烯酸和16%甲基丙烯酸

b) 69.2%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

c) 3%式(IIb)的单体，其中

R代表甲基丙烯酸基

A代表丙基链

B代表甲基

18号试验

该试验说明本发明，用0.70%干重(相对于矿物填料的干重测量)的

本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 3.52，用苏打中和，组成如下:

a) 11.8%丙烯酸和 16%甲基丙烯酸

b) 69.2%式(I)的单体，其中:

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

c) 3%式(IIb)的单体，其中

R 代表甲基丙烯酸酯基

A 代表丙基链

B 代表甲基

19 号试验

该试验说明本发明，用 0.70%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 1.99，用苏打中和，组成如下:

a) 11.8%丙烯酸和 16%甲基丙烯酸

b) 69.2%式(I)的单体，其中:

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

c) 3%式(IIb)的单体，其中

R 代表甲基丙烯酸酯基

A 代表丙基链

B 代表甲基

20 号试验

该试验说明本发明，用 0.70%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 2.74，用苏打中和，组成如下:

a) 11.8%丙烯酸和 16%甲基丙烯酸

b) 69.2%式(I)的单体，其中:

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

c) 3%由含 21 个氟原子和 10 个碳原子的单元组成的丙烯酸 2-全氟烷基乙酯

21 号试验

该试验说明本发明，用 0.70%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 2.78，用苏打中和，组成如下:

a) 11.8%丙烯酸和 16%甲基丙烯酸

b) 68.9%式(I)的单体，其中:

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

和 3%式(I)的单体，其中：

R_1代表甲基

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表丁基

(m+n+p)q = 32

d) 3%二甲基丙烯酸乙二醇酯。

22 号试验

该试验说明本发明，用 0.70%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 2.80，用苏打中和，组成如下：

a) 11.8%丙烯酸和 16%甲基丙烯酸

b) 68.9%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

和 3%式(I)的单体，其中：

R_1代表甲基

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酰氨基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 22

d) 3%式(III)的单体，其中：

R_{13}代表甲基丙烯酸丙酯基

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

对 15 至 22 号试验，在搅拌之前和之后测定矿物质悬浮液的干物质含量、pH、用小于 1 和 2μm 粒子的重量百分率表征的粒度、及在 10rpm 和 100rpm 下的 Brookfield™粘度(μ_{10}和μ_{100})，在 t=0 和 t=8 天时测定。

最后，按标准 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 测量涂布纸张的参数R_{457+UV}和R_{457-UV}，然后计算差值$\Delta UV= R_{457+UV} - R_{457-UV}$，还按标准 ISO/FDIS 11475 测量 W(CIE)参数。

15 至 22 号试验的结果示于表 IV 中。

表 IV

试验		聚合物的组成	η_{spe}	干物质含量(%)	pH	粒度		t=0 时 Brookfield 粘度(mPa.s)		搅拌之前 t=8 天时 Brookfield 粘度(mPa.s)		搅拌之后 t=8 天时 Brookfield 粘度(mPa.s)		白度			
No.	现有技术/本发明					%<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)
15	现有技术	100% AA	0.64	76.0	9.0	90.1	59.6	390	150	1000	360	310	140	91.1	85.0	6	93
16	本发明	11.8% AA 16% AMA 69.2% M MePEG 5000 3%乙烯基三乙氧基硅烷	2.74	76.5	9.3	79.1	46.1	1930	560	16000	2030	1670	570	94.8	85.4	9.4	107.1
17	本发明	11.8% AA 16% AMA 69.2% M MePEG 5000 3%3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅烷	2.88	75.4	9.1	78.3	45.3	810	320	8480	1340	940	380	95.0	85.4	9.6	107.6
18	本发明	11.8% AA 16% AMA 69.2% M MePEG 5000 3%3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅烷	3.52	76.1	9.2	75.8	44.1	1890	560	13980	1850	1120	420	94.8	85.2	9.4	107
19	本发明	11.8% AA 16% AMA 72.2% M MePEG 5000 3%3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲基硅烷	1.99	75.3	9.0	81.1	48.3	750	290	8080	1430	1340	430	95	85.6	9.6	107.3
20	本发明	11.8% AA 16% AMA 69.2% M MePEG 5000 3%丙烯酸 2-乙基全氟烷基酯	2.74	76.2	9.3	80.5	47.8	2390	680	14880	1900	1960	610	94.8	85.4	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 的甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯

表 IV(续)

试验		聚合物的组成	η_{spe}	干物质含量(%)	pH	粒度		t=0 时 Brookfield 粘度(mPa.s)		搅拌之前 t=8 天时 Brookfield 粘度(mPa.s)		搅拌之后 t=8 天时 Brookfield 粘度(mPa.s)		白度			
No.	现有技术/本发明					%<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)
21	本发明	11.8% AA 16% AMA 68.9% M MePEG 5000 3%丁氧基甲基丙烯酸酯 16 OE 16 OP 1700 0.3%二甲基丙烯酸乙二醇酯	2.78	76.3	9.2	82.6	49.9	3460	820	15560	2210	4160	1020	93.8	85.4	8.4	104.4
22	本发明	11.8% AA 16% AMA 68.9% M MePEG 5000 3%甲基丙烯酰胺基甲氧基 OE 19 OP3 0.3%分子量为 1100 的硅氧烷二甲基丙烯酸酯	2.80	76.4	9.4	78.6	46.5	1980	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 的甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯
丁氧基甲基丙烯酸酯 16 OE 16 OP 1700 表示：试验 21 中所述本发明共聚物的 b)单体
甲基丙烯酰氧基甲氧基 OE 19 OP3 表示：试验 22 中所述本发明共聚物的 b)单体
分子量 1100 的硅氧烷二甲基丙烯酸酯表示：试验 22 中所述本发明共聚物的 d)单体

表 IV 表明对于本发明共聚物的不同单体 c)或 d)，在矿物填料研磨法中使用本发明共聚物使涂布纸张的光亮度及其白度显著改善。

此外，这些结果还证明用本发明共聚物可获得在不搅拌的情况下储存后可使用的矿物填料悬浮液。

实施例 5

该实施例涉及本发明共聚物在矿物填料研磨方法中的应用。还涉及所得悬浮液在生产涂饰着色剂中的应用，所述涂饰着色剂用于涂布纸张。该实施例还涉及所得纸张光亮度和白度的测量。最后，该实施例的目的是说明在单体组成恒定的情况下本发明共聚物的比粘度的影响。

该实施例中，第一步是按实施例 2 中所述方法研磨矿物质的悬浮液。按实施例 2 中所述方法测定其粒度和 Brookfield™粘度。然后按实施例 2 中所述方法配制使所述悬浮液成为涂饰着色剂的组成部分。最后，按实施例 2 中所述方法用所述涂饰着色剂涂布纸张，涂布量等于 15g/m^2。所述纸张是 21 × 29.7cm 比重为 96g/m^2 的预涂纸张。用参数 R_{457+UV}、R_{457-UV}、ΔUV 和 W(CIE)表征其白度，分别等于 88.4、85.8、2.6 和 89.5。

对于试验 23 至 28 而言，本发明共聚物的组成(重)恒定且等于：

a) 18.6%丙烯酸和 1.4%甲基丙烯酸

b) 80%式(I)的单体，其中：

R_1 代表氢

R_2 代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

23 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 0.77，用苏打中和。

24 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 1.00，用苏打中和。

25 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 1.40，用苏打中和。

26 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 2.72，用苏打中和。

27 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 4.79，用苏打中和。

28 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 7.85，用苏打中和。

该实施例中试验 23 至 28 中所述本发明共聚物与实施例 3 中 10 号试验中所述现有技术聚合物对比。

对试验 23 至 28，在搅拌之前和之后测定矿物质悬浮液的干物质含量、pH、用小于 1 和 2μm 粒子的重量百分率表征的粒度、及在 10rpm 和 100rpm 下的 Brookfield™粘度（μ_{10}和μ_{100}），在 t=0 和 t=8 天时测定。

最后，按标准 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 测量涂布纸张的参数 R_{457+UV}和 R_{457-UV}，然后计算差值$\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$，还按标准 ISO/FDIS 11475 测量 W(CIE)参数。

23 至 28 号试验的结果示于表 V 中。

表 V

试验 No.	现有技术/本发明	聚合物的组成	η_{spe}	干物质含量 (%)	pH	粒度 %<2 μm	粒度 %<1 μm	t=0 时 Brookfield 粘度 (mPa.s) μ_{10}	t=0 时 Brookfield 粘度 (mPa.s) μ_{100}	搅拌之前 t=8 天时 Brookfield 粘度 (mPa.s) μ_{10}	搅拌之前 t=8 天时 Brookfield 粘度 (mPa.s) μ_{100}	搅拌之后 t=8 天时 Brookfield 粘度 (mPa.s) μ_{10}	搅拌之后 t=8 天时 Brookfield 粘度 (mPa.s) μ_{100}	白度 R_{457} +UV	白度 R_{457} +UV	白度 ΔUV	白度 W (CIE)
10	现有技术	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
23	本发明	18.6% AA 1.4% AMA 80% M MePEG5000	0.77	75.5	8.8	47.5	25.5	6380	1220	10800	2090	6680	1320	96.7	84.9	11.8	113.8
24	本发明		1.00	75.0	9.1	59.4	34.4	160	140	1880	600	250	190	96.2	84.8	11.4	112.7
25	本发明		1.40	75.2	9.2	65.3	37.9	270	160	1880	580	320	180	96.9	84.9	12	114.9
26	本发明		2.72	75.4	9.4	57.2	30.4	810	310	5200	1150	990	350	96.9	84.8	12.1	115.1
27	本发明		4.79	54.7	9.2	54.7	28.9	1270	360	8600	1220	990	330	97.3	85.9	11.4	114.7
28	本发明		7.85	75.5	9.7	52.6	27.4	380	190	4660	970	530	240	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 的甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯

表 V 表明比粘度在 0.5 至 8 的宽范围内，在矿物填料研磨法中使用本发明共聚物使涂布纸张的光亮度活化作用及其白度显著改善。

此外，这些结果还证明用本发明共聚物可获得在不搅拌的情况下储存后可使用的矿物填料悬浮液。

实施例 6

该实施例涉及本发明共聚物在矿物填料研磨方法中的应用。还涉及所得悬浮液在生产涂饰着色剂中的应用，所述涂饰着色剂用于涂布纸张。该实施例还涉及所得纸张光亮度和白度的测量。最后，该实施例的目的是说明在分子量 5000 的甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯的比率恒定的情况下本发明共聚物的单体组成的影响。

该实施例中，第一步是按实施例 2 中所述方法研磨矿物质的悬浮液。按实施例 2 中所述方法测定其粒度和 Brookfield™粘度。然后按实施例 2 中所述方法配制使所述悬浮液成为涂饰着色剂的组成部分。最后，按实施例 2 中所述方法用所述涂饰着色剂涂布纸张，涂布量等于 15g/m^2。所述纸张是 21×29.7cm 比重为 96g/m^2 的预涂纸张。用参数 R_{457+UV}、R_{457-UV}、ΔUV 和 W(CIE)表征其白度，分别等于 88.4、85.8、2.6 和 89.5。

29 号试验

该试验说明现有技术，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的现有技术丙烯酸均聚物研磨碳酸钙悬浮液，研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述丙烯酸均聚物的比粘度为 0.64，用氢氧化钙和氢氧化钠中和。

30 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 1.34，用苏打中和，组成如下：

a) 8.6%丙烯酸和 1.4%甲基丙烯酸

b) 80%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

c) 10%丙烯酰胺

31 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 1.24，用苏打中和，组成如下：

a) 8.6%丙烯酸、1.4%甲基丙烯酸和 10%衣康酸

b) 80%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

32 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 1.38，用苏打中和，组成如下：

a) 8.6%丙烯酸、1.4%甲基丙烯酸和 10%甲基丙烯酸磷酸乙二醇酯

b) 80%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

33 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 1.24，用苏打中和，组成如下:

a) 8.6%丙烯酸、1.4%甲基丙烯酸和 10%丙烯酰氨基甲基丙磺酸

b) 80%式(I)的单体，其中:

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

34 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

所述共聚物的比粘度为 1.92，用苏打中和，组成如下:

a) 20%甲基丙烯酸

b) 80%式(I)的单体，其中:

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

该实施例中试验 30 至 33 中所述本发明共聚物与实施例 3 中 10 号试验中所述现有技术聚合物对比。该实施例中 34 号试验中所述本发明共聚物与该实施例中 29 号试验中所述现有技术聚合物对比。事实上如对应的数值表中可见，对比所述聚合物可获得粒度相似的矿物质悬浮液。

对试验 30 至 34，在搅拌之前和之后测定矿物质悬浮液的干物质含量、pH、用小于 1 和 2μm 粒子的重量百分率表征的粒度、及在 10rpm 和 100rpm 下的 Brookfield™粘度(μ_{10}和μ_{100})，在 t=0 和 t=8 天时测定。

最后，按标准 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 测量涂布纸张的参数 R_{457+UV}和 R_{457-UV}，然后计算差值$\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$，还按标准 ISO/FDIS 11475 测量 W(CIE)参数。

30 至 34 号试验的结果示于表 VI 中。

表 VI

试验		聚合物的组成	η_{spe}	干物质含量(%)	pH	粒度		t=0 时 Brookfield 粘度(mPa.s)		搅拌之前 t=8 天时 Brookfield 粘度(mPa.s)		搅拌之后 t=8 天时 Brookfield 粘度(mPa.s)		白度			
No.	现有技术/本发明					%<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	现有技术	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	本发明	8.6% AA 1.4% AMA 10%丙烯酰胺 80% M MePEG350	1.34	75.4	8.6	62.2	35.9	240	170	2000	720	390	230	97.1	85.1	12	114.9
31	本发明	8.6% AA 1.4% AMA 10%衣康酸 80% M MePEG5000	1.24	75.9	9.0	61.6	34	260	150	1320	570	370	180	97.2	84.7	12.5	115.6
32	本发明	8.6% AA 1.4% AMA 10% MAEG 磷酸酯 80% M MePEG5000	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	本发明	8.6% AA 1.4% AMA 10% AMPS 80% M MePEG5000	1.24	75.4	8.7	58.7	31.6	210	180	1380	610	350	220	97.1	85.1	12	111.5
29	现有技术	100% AA	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	本发明	20% AMA 80% M MePEG5000	1.92	75.8	8.9	81.2	48.7	1220	450	12900	2040	2920	780	96.8	85.5	11.3	113.8

AA 表示：丙烯酸
AMA 表示：甲基丙烯酸
MAEG 磷酸酯表示：甲基丙烯酸磷酸乙二醇酯
AE 表示：丙烯酰氨基甲基丙磺酸
M MePEG5000 表示：分子量 5000 的甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯

表VI表明在分子量5000的甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯的比率恒定的情况下，在各种各样的单体组成下，在矿物填料研磨法中使用本发明共聚物使涂布纸张的光亮度活化作用及其白度显著改善。

此外，这些结果还证明用本发明共聚物可获得在不搅拌的情况下储存后可使用的矿物填料悬浮液。

实施例7

该实施例涉及本发明共聚物在矿物填料研磨方法中的应用。还涉及所得悬浮液在生产涂饰着色剂中的应用，所述涂饰着色剂用于涂布纸张。该实施例还涉及所得纸张光亮度和白度的测量。最后，该实施例的目的是说明在单体组成恒定的情况下本发明共聚物的中和比率和性质的影响。

该实施例中，第一步是按实施例2中所述方法研磨矿物质的悬浮液。按实施例2中所述方法测定其粒度和Brookfield™粘度。然后按实施例2中所述方法配制使所述悬浮液成为涂饰着色剂的组成部分。最后，按实施例2中所述方法用所述涂饰着色剂涂布纸张，涂布量等于15g/m^2。所述纸张是21×29.7cm比重为76g/m^2的着色纸张。用参数R_{457+UV}、R_{457-UV}、ΔUV和W(CIE)表征其白度，分别等于90.9、83.8、7.1和103.6。

对于试验36至39和41至44而言，本发明共聚物的组成(按重量计)恒定在：

a) 11.8%丙烯酸和16%甲基丙烯酸

b) 72.2%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 8

35号试验

该试验说明现有技术，用0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的现有技术丙烯酸均聚物研磨碳酸钙悬浮液，研磨之前所述碳酸钙悬浮

液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

用苏打中和时所述均聚物的比粘度为 0.64，该试验中所述均聚物用由 70%(摩尔)钠离子和 30%(摩尔)钙离子组成的体系中和。

36 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

用苏打中和时所述共聚物的比粘度为 1.08，该试验中所述共聚物全部用钾离子中和。

37 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

用苏打中和时所述共聚物的比粘度为 1.08，该试验中所述共聚物用由 70%(摩尔)钠离子和 30%(摩尔)钙离子组成的体系中和。

38 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

用苏打中和时所述共聚物的比粘度为 1.08，该试验中所述共聚物用由 50%(摩尔)钠离子和 50%(摩尔)镁离子组成的体系中和。

39 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，

干物质含量为 76%。

用苏打中和时所述共聚物的比粘度为 1.08，该试验中所述共聚物全部用氨甲基丙醇中和。

40 号试验

该试验说明现有技术，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的现有技术丙烯酸均聚物研磨碳酸钙悬浮液，研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

用苏打中和时所述均聚物的比粘度为 0.64，该试验中所述均聚物用由 70%(摩尔)钠离子和 30%(摩尔)钙离子组成的体系中和。

41 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

用苏打中和时所述共聚物的比粘度为 1.08，该试验中不中和(其羧酸官能团均保持其酸状态)。

42 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%。

用苏打中和时所述共聚物的比粘度为 1.08，该试验中所述共聚物全部用三乙醇胺中和。

43 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%重量。

用苏打中和时所述共聚物的比粘度为 1.08，该试验中所述共聚物全部用铵离子中和。

44 号试验

该试验说明本发明，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 76%重量。

用苏打中和时所述共聚物的比粘度为 1.08，所述共聚物用钾离子中和 50%，其官能团的 50%保持酸状态。

对试验 35 至 44，在搅拌之前和之后测定矿物质悬浮液的干物质含量、pH、用小于 1 和 2μm 粒子的重量百分率表征的粒度、及在 10rpm 和 100rpm 下的 Brookfield™粘度(μ_{10}和μ_{100})，在 t=0 和 t=8 天时测定。

最后，按标准 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 测量涂布纸张的参数 R_{457+UV}和 R_{457-UV}，然后计算差值$\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$，还按标准 ISO/FDIS 11475 测量 W(CIE)参数。

35 至 44 号试验的结果示于表 VII 中。

表 VII

试验		聚合物的组成	中和	η_{spe}	干物质含量(%)	pH	粒度		t=0 时 Brookfield 粘度(mPa.s)		搅拌之前 t=8 天时 Brookfield 粘度(mPa.s)		搅拌之后 t=8 天时 Brookfield 粘度(mPa.s)		白度			
No.	现有技术/本发明						%<2 μm	%<1 μm	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	R_{457} +UV	R_{457} +UV	Δ UV	W (CIE)
35	现有技术	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	8.536	107.7
36	本发明	11.8% AA 16% AMA 72.2% M MePEG350	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	本发明		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	本发明		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	本发明		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	现有技术	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	本发明	11.8% AA 16% AMA 72.2% M MePEG350	未中和的	1.08	75.1	7.7	61.7	34.8	1830	410	3480	780	970	280	96.2	84.8	11.4	113.8
42	本发明		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	本发明		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	本发明		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 的甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯
AMP 表示：氨甲基丙醇
TEA 表示：三乙醇胺

表 VII 表明在单体组成恒定而中和体系的比率和性质不同的情况下，在矿物填料研磨法中使用本发明共聚物使涂布纸张的光亮度活化作用及其白度显著改善。

此外，这些结果还证明用本发明共聚物可获得在不搅拌的情况下储存后可使用的矿物填料悬浮液。

实施例 8

该实施例涉及本发明共聚物在矿物填料研磨方法中的应用。还涉及所得悬浮液在生产涂饰着色剂中的应用，所述涂饰着色剂用于涂布纸张。该实施例还涉及所得纸张光亮度和白度的测量。最后，该实施例的目的是说明本发明共聚物的不同单体组成。

该实施例中，第一步是按实施例 2 中所述方法研磨矿物质的悬浮液。按实施例 2 中所述方法测定其粒度和 Brookfield™粘度。然后在 100 份(重)所述研磨过的碳酸钙悬浮液的干颜料中掺入 10 份(干重)DOW CHEMICAL 以商品名 DL950™出售的苯乙烯-丁二烯胶乳、0.2 份 COATEX 以商品名 Rheocoat™ 35 出售的助粘合剂和 1 份(重)BAYER 以商品名 Blancophor P™出售的荧光增白剂，使所述悬浮液成为涂饰着色剂的组成部分。

最后，按实施例 2 中所述方法用所述涂饰着色剂涂布纸张，涂布量等于 15g/m^2。所述纸张是 21×29.7cm 比重为 96g/m^2 的预涂纸张。

45 号试验

该试验说明现有技术，用 0.65%干重(相对于矿物填料的干重测量)的现有技术丙烯酸均聚物研磨碳酸钙悬浮液，研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 78.2%。

所述丙烯酸均聚物的比粘度为 0.64，用氢氧化钙和氢氧化钠中和。

46 号试验

该试验说明本发明，用 1.50%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，

干物质含量为 78.3%。

所述共聚物用苏打中和，组成如下：

a) 13.3%丙烯酸和 3.3%甲基丙烯酸

b) 78.4%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

m=p=0; n=45; q=1 和(m+n+p)q = 45

c) 5%乙烯基吡咯烷酮

47 号试验

该试验说明本发明，用 1.20%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 78.6%。

所述共聚物用苏打中和，组成如下：

a) 94%丙烯酸和 1%马来酸酐

b) 5%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表乙烯基

R'代表氢

m=p=0; n=113; q=1 和(m+n+p)q = 113

48 号试验

该试验说明本发明，用 1.50%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 75%。

所述共聚物用苏打中和，组成如下：

a) 94%丙烯酸和 1%马来酸酐

b) 2%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表乙烯基

R'代表氢

m=p=0; n=113; q=1 和(m+n+p)q = 113

c) 3%式(IIb)的单体，其中

R 代表甲基丙烯酸酯基

A 代表丙基链

B 代表甲基

对试验 45 至 48，在搅拌之前和之后测定矿物质悬浮液的干物质含量、pH、用小于 1 和 2μm 粒子的重量百分率表征的粒度、及在 10rpm 和 100rpm 下的 Brookfield™粘度(μ_{10}和μ_{100})，在 t=0 和 t=8 天时测定。

最后，按标准 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 测量涂布纸张的参数R_{457+UV}和R_{457-UV}，然后计算差值$\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$，还按标准 ISO/FDIS 11475 测量 W(CIE)参数。

45 至 48 号试验的结果示于表 VIII 中。

表 VIII

试验		聚合物的组成	干物质含量 (%)	粒度		t=0 时 Brookfield 粘度 (mPa.s)		搅拌之前 t=8 天时 Brookfield 粘度 (mPa.s)		搅拌之后 t=8 天时 Brookfield 粘度 (mPa.s)		白度			
N°	现有技术/本发明			%<2 μm	%<1 μm	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	R_{457} +UV	R_{457} -UV	Δ UV	W (CIE)
45	现有技术	100% AA	78.2	89.3	61.2	730	244	7100	1580	1800	610	89.5	85.2	4.3	90.4
46	本发明	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	本发明	94% AA 1%马来酸酐 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	本发明	94% AA 1%马来酸酐 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 的甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯

表 VIII 表明在矿物填料研磨法中使用不同单体组成的本发明共聚物使涂布纸张的光亮度活化作用及其白度显著改善。

实施例 9

该实施例涉及本发明共聚物在矿物填料生产方法中的应用。还涉及所得填料在造纸中的应用。该实施例还涉及所得纸张光亮度和白度的测量。最后，该实施例的目的是说明本发明共聚物改善所造纸的光亮度活化作用和白度的有效性。

该实施例对应的试验中，第一步是按实施例 2 中所述方法研磨矿物质的悬浮液。所述矿物填料是碳酸钙。每次试验中使用恒定量的研磨剂，或者是本发明共聚物或者是现有技术的研磨剂；此量等于 0.35%干重的共聚物(相对于矿物填料的干重测量)。用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测量所述悬浮液的粒度。按实施例 2 中所述操作方法在搅拌之前和之后在 t=0 和 t=8 天时测定在 10rpm 和 100rpm 下的 Brookfield™粘度(μ_{10} 和 μ_{100})，。

在 t=0 测定 Brookfield™粘度之后，按以下方法用所述填料造纸。

得到纸浆，是 30%(重)树脂纤维和 70%(重)桉树纤维的混合物。将该纸浆在 Valley stack 中于 30°SR 精制，精制浓度为 16g/l。所述纸浆装在 Franck 型模碗内。在该纸浆中掺入 1%重(相对于纤维的总干重)BAYER 出售的 Blancophor P 01™荧光增白剂。然后加入 0.6%重(相对于纤维的总干重)EKA CHEMICAL 出售的 Keydime™ C222 胶水。然后以相对于纤维的总干重 30%重的比率加入水悬浮液形式的所述填料。将所得混合物稀释得到最终比重（grammage）为 80g/m^2 的纸张。还加入阳离子/聚丙烯酰胺淀粉型保持体系。所述阳离子淀粉是 ROQUETTE 出售的 Hi-Cat™ 5283，所述聚丙烯酰胺是 CIBA 出售的 Percol™ 178。调节保持剂的量使所得纸张中剩余填料的百分率为 20%重。

最后，按标准 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 测量所制纸张的参数 R_{457+UV} 和 R_{457-UV}，然后计算差值 $\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$，还按标准 ISO/FDIS 11475 测量 W(CIE)参数。

49 号试验

该试验说明现有技术，用 0.35%干重(相对于矿物填料的干重测量)的现有技术丙烯酸均聚物研磨碳酸钙悬浮液，研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 65%重量。

所述丙烯酸均聚物的比粘度为 0.64，用氢氧化钙和氢氧化钠中和。

50 号试验

该试验说明本发明，用 0.35%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 65%重量。

所述共聚物的比粘度为 1.10，用苏打中和，组成如下：

a) 14.1%丙烯酸和 3.4%甲基丙烯酸

b) 82.5%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

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

51 号试验

该试验说明本发明，用 0.35%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含 20%(重) 直径小于 2μm(用 Sedigraph™ 5100 粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为 65%重量。

所述共聚物的比粘度为 1.49，用苏打中和，组成如下：

a) 13.7%丙烯酸和 3.3%甲基丙烯酸

b) 83%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

52号试验

该试验说明本发明，用0.35%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含20%(重) 直径小于2μm(用Sedigraph™ 5100粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为65%重量。

所述共聚物的比粘度为1.27，用苏打中和，组成如下:

a) 8.5%丙烯酸和1.5%甲基丙烯酸

b) 90%式(I)的单体，其中:

R_1代表氢

R_2代表氢

R代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

53号试验

该试验说明本发明，用0.35%干重(相对于矿物填料的干重测量)的本发明共聚物研磨碳酸钙悬浮液。研磨之前所述碳酸钙悬浮液包含20%(重) 直径小于2μm(用Sedigraph™ 5100粒度分析仪测定)的粒子，干物质含量为65%重量。

所述共聚物的比粘度为1.56，用苏打中和，组成如下:

a) 8.5%丙烯酸和1.5%甲基丙烯酸

b) 90%式(I)的单体，其中:

R_1代表氢

R_2代表氢

R代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

对试验49至53，在搅拌之前和之后测定研磨过的矿物填料悬浮液

的用小于 1 和 2μm 粒子的重量百分率表征的粒度、及在 10rpm 和 100rpm 下的 Brookfield™粘度(μ_{10}和μ_{100})，在 t=0 和 t=8 天时测定。

最后，按标准 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 测量涂布纸张的参数 R_{457+UV}和R_{457-UV}，然后计算差值$\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$，还按标准 ISO/FDIS 11475 测量 W(CIE)参数。

49 至 53 号试验的结果示于表 IX 中。

表 IX

试验		聚合物的组成	η_{spe}	粒度		t=0 时 Brookfield 粘度 (mPa.s)		搅拌之前 t=8 天时 Brookfield 粘度 (mPa.s)		搅拌之后 t=8 天时 Brookfield 粘度 (mPa.s)		荧光增白剂	白度
No.	现有技术/本发明			%<2 μm	%<1 μm	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	μ_{10}	μ_{100}	ΔUV	W (CIE)
49	现有技术	100% AA	0.64	59.0	29.1	120	110	沉淀		130	110	8.0	98.5
50	本发明	14.1% AA 3.4% AMA 82.5% M MePEG2000	1.10	58.4	28.3	450	110	1380	220	540	120	8.6	102.0
51	本发明	13.7% AA 3.3% AMA 83% M MePEG5000	1.49	59.0	28.5	4440	580	4640	620	3250	490	8.8	101.8
52	本发明	8.5% AA 1.5% AMA 90% M MePEG5000	1.27	59.1	29.5	1160	230	1560	280	480	160	8.5	99.8
53	本发明	8.5% AA 1.5% AMA 90% M MePEG5000	1.56	59.4	29.3	2500	490	2880	430	1620	340	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 的甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯
M MePEG5000 表示：分子量 5000 的甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯

表 IX 表明在填料生产方法中使用本发明共聚物使所制纸张的光亮度活化作用及其白度显著改善。

此外，这些结果还证明用本发明共聚物可获得在不搅拌的情况下储存后可使用的矿物填料悬浮液。

实施例 10

该实施例涉及本发明共聚物在涂饰着色剂生产方法中作为添加剂的应用。还涉及所得涂饰着色剂在生产涂布纸张中的应用。该实施例还涉及所得涂布纸张光亮度和白度的测量。最后，该实施例的目的是说明本发明共聚物改善涂布纸张光亮度活化作用和白度的有效性。

对应于该实施例的试验中，第一步是按本领域技术人员公知的方法使 OMYA 以商品名 Setacarb™出售的碳酸钙悬浮液和 HUBER 以商品名 Hydragloss™ 90 出售的高岭土悬浮液混合。然后在 100 份(重)干颜料中掺入 10 份(干重) DOW CHEMICAL 以商品名 DL950™出售的苯乙烯-丁二烯胶乳和 1 份(重) BAYER 以商品名 Blancophor P™出售的荧光增白剂制成混合料。然后可选地加入 0.5 份(干重)本领域技术人员已知的荧光增白剂载体，即 CLARIANT 以商品名 Mowiol™ 4-98 出售的聚乙烯醇。可加入或不加本发明共聚物，各试验中规定其比例。

然后，用这些混合料按实施例 2 中所述方法涂布纸张，涂布量等于 15g/m^2。所述纸张是 21 × 29.7cm 比重为 76g/m^2 的有色纸张。用参数 R_{457+UV}、R_{457-UV}、ΔUV 和 W(CIE)表征其白度，分别等于 90.9、83.8、7.1 和 103.6。

54 号试验

该试验说明现有技术，按实施例 9 开头规定的比例用上述矿物填料的混合物、上述胶乳和上述荧光增白剂生产混合料。

55 号试验

该试验说明本发明，按实施例 9 开头规定的比例用上述矿物填料的混合物、上述胶乳和上述荧光增白剂生产混合料。配制该混合料中还使用 1.5 份(干重)本发明共聚物。

所述共聚物的比粘度为 14.2，用苏打中和，组成如下：

a) 13.6%丙烯酸和 3.4%甲基丙烯酸

b) 83%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 45

56 号试验

该试验说明本发明，按实施例 9 开头规定的比例用上述矿物填料的混合物、上述胶乳和上述荧光增白剂生产涂饰着色剂。

配制该涂饰着色剂中还使用 1 份(干重)本发明共聚物。

所述共聚物的比粘度为 4.83，用苏打中和，组成如下：

a) 13.6%丙烯酸和 3.4%甲基丙烯酸

b) 83%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 45

57 号试验

该试验说明现有技术，按实施例 9 开头规定的比例用上述矿物填料的混合物、上述胶乳和上述荧光增白剂生产涂饰着色剂。

还使用 0.5 份(干重)聚乙烯醇作为荧光增白剂载体。

58 号试验

该试验说明本发明，按实施例 9 开头规定的比例用上述矿物填料的混合物、上述胶乳和上述荧光增白剂生产涂饰着色剂。

配制该混合料中还使用 0.5 份(干重)聚乙烯醇作为荧光增白剂介质和 0.9 份(干重)本发明共聚物。

所述共聚物的比粘度为 14.2，用苏打中和，组成如下：

a) 13.6%丙烯酸和 3.4%甲基丙烯酸

b) 83%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 45

59 号试验

该试验说明本发明，按实施例 9 开头规定的比例用上述矿物填料的混合物、上述胶乳和上述荧光增白剂生产涂饰着色剂。

配制该混合料中还使用 0.5 份(干重)聚乙烯醇作为荧光增白剂介质和 1 份(干重)本发明共聚物。

所述共聚物的比粘度为 4.83，用苏打中和，组成如下：

a) 13.6%丙烯酸和 3.4%甲基丙烯酸

b) 83%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 45

对试验 54 至 59，在 10rpm 和 100rpm 下测定 t=0 时所得涂饰着色剂的粘度(μ_{10}和μ_{100})。

最后，按标准 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 测量涂布纸张的参数R_{457+UV}和R_{457-UV}，然后计算差值$\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$，还按标准 ISO/FDIS 11475 测量 W(CIE)参数。

还按 EP 1 001 083 中所述方法测定各涂饰着色剂的保水值。

使涂饰着色剂在配有能让水通过的滤纸型表面的标准量筒中以 7 巴压力作用。然后测定 20 分钟后收集混合物滤液的体积(V_{20min}，ml)和第一滴穿过滤纸的时间($t_{1st\ drop}$，min)。V_{20min}值越低和$t_{1st\ drop}$值越高，保水性越好。

54 至 59 号试验的结果示于表 X 中。

表 X

		试验					
		现有技术	本发明	本发明	现有技术	本发明	本发明
混合物配方	化合物	54	55	56	57	58	59
填料	Setacarb™	80	80	80	80	80	80
	Hydragloss™ 90	20	20	20	20	20	20
胶乳	DL950™	10	10	10	10	10	10
荧光增白剂	Blancophor P™	1	1	1	1	1	1
荧光增白剂介质	PVA 4-98™	0	0	0	0.5	0.5	0.5
本发明聚合物	13.6% AA 3.4% AMA 83% M MePEG2000 (η_{spe} = 14.2)	0	1.5	0	0	0.9	0
	13.6% AA 3.4% AMA 83% M MePEG2000 (η_{spe} = 4.83)	0	0	1.0	0	0	1.0
混合物性质	pH	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6	8.6
	干物质含量（%）	67.3	66.8	66.8	66.7	66.9	66.9
	μ_{10} mPa.s	2920	8700	11380	1780	6160	8040
	μ_{100} mPa.s	550	1610	1880	430	1390	1620
	$V_{20\ min}$ (ml)	6.4	2.3	2.7	3.3	1.5	1.3
	$t_{1st\ drop}$ (min)	1'26	3'25	2'05	2'01	5'00	4'54
涂布纸张的白度	$R_{457\ +UV}$	92.8	95.4	95.1	96.7	98.2	98.1
	$R_{457\ +UV}$	85.0	84.9	84.9	84.7	84.6	84.6
	ΔUV	7.8	10.5	10.2	12.0	13.6	13.5
	W (CIE)	103 .3	112.2	111.2	115.1	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 的甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯

表X表明与是否存在作为荧光增白剂的聚乙烯醇无关，本发明共聚物使涂布纸张的光亮度活化作用及其白度显著改善。

还注意到使用本发明共聚物使涂饰着色剂的保水性显著改善。

此外，还注意到按本发明所得涂饰着色剂的Brookfield™粘度适合于正常工业应用。

实施例11

该实施例涉及本发明共聚物在生产预分散和/或研磨的矿物质悬浮液中作为添加剂的应用。还涉及所得悬浮液在生产涂饰着色剂中的应用，所述涂饰着色剂用于涂布纸张。该实施例还涉及所得纸张光亮度和白度的测量。最后，该实施例的目的是说明本发明共聚物改善涂布纸张光亮度活化作用和白度的有效性。

对应于该实施例的试验中，使用OMYA以商品名Hydrocarb™ 90出售的碳酸钙悬浮液。

然后下一步是在这些悬浮液中掺入相对于矿物填料的干重测量1%(干重)比率的本发明共聚物。

然后使所述悬浮液成为涂饰着色剂的组成部分。

在100份(重)干颜料中掺入10份(干重)DOW CHEMICAL以商品名DL920™出售的苯乙烯-丁二烯胶乳和1份(重)BAYER以商品名Blancophor P™出售的荧光增白剂制成涂饰着色剂。

然后，用这些涂饰着色剂按实施例2中所述方法涂布纸张，涂布量等于15g/m^2。所述纸张是21×29.7cm比重为96g/m^{2}的预涂纸张。用参数R_{457+UV}、R_{457-UV}、ΔUV和W(CIE)表征其白度，分别等于88.4、85.8、2.6和89.5。

采用与用于矿物质水悬浮液相同的方法测定其粘度。

按实施例2中所述方法涂布纸张。

60号试验

该试验说明现有技术，生产涂饰着色剂中使用Hydrocarb 90™碳酸钙悬浮液。

61号试验

该试验说明本发明，在 Hydrocarb 90™碳酸钙悬浮液中使用相对于矿物填料的干重测量 1%(干重)的本发明共聚物作为添加剂。

所述共聚物的比粘度为 1.52，用苏打中和，组成如下：

a) 8.5%丙烯酸和 1.5%甲基丙烯酸

b) 90%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

62 号试验

该试验说明现有技术，生产涂饰着色剂中使用 Hydrocarb 90™碳酸钙悬浮液。生产涂饰着色剂中还使用 1 份(干重)(对于 100 重量份干颜料)现有技术的荧光增白剂载体，即 BASF 以商品名 K30™出售的聚乙烯基吡咯烷酮。

63 号试验

该试验说明本发明，在 Hydrocarb 90™碳酸钙悬浮液中使用相对于矿物填料的干重测量 1%(干重)的本发明共聚物作为添加剂。

所述共聚物的比粘度为 1.52，用苏打中和，组成如下：

a) 8.5%丙烯酸和 1.5%甲基丙烯酸

b) 90%式(I)的单体，其中：

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

(m+n+p)q = 113

生产涂饰着色剂中还使用 1 份(干重)(对于 100 重量份干颜料)现有技术的荧光增白剂载体，即 BASF 以商品名 K30™出售的聚乙烯基吡咯烷酮。

64 号试验

该试验说明现有技术，生产涂饰着色剂中使用 Hydrocarb 90™碳酸钙悬浮液。生产涂饰着色剂中还使用 1 份(干重)(对于 100 重量份干颜料)现有技术的荧光增白剂载体，即分子量 5000 的甲氧基聚乙二醇。

65 号试验

该试验说明本发明，在 Hydrocarb 90™碳酸钙悬浮液中使用相对于矿物填料的干重测量 1%(干重)的本发明共聚物作为添加剂。

所述共聚物的比粘度为 1.52，用苏打中和，组成如下:

a) 8.5%丙烯酸和 1.5%甲基丙烯酸

b) 90%式(I)的单体，其中:

R_1代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

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

生产涂饰着色剂中还使用 1 份(干重)(对于 100 重量份干颜料)现有技术的荧光增白剂载体，即分子量 5000 的甲氧基聚乙二醇。

对试验 60 至 65，在 10rpm 和 100rpm 下测定 t=0 时所得混合料的粘度(μ_{10}和μ_{100})。

最后，按标准 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 测量涂布纸张的参数R_{457+UV}和R_{457-UV}，然后计算差值$\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$，还按标准 ISO/FDIS 11475 测量 W(CIE)参数。

60 至 65 号试验的结果示于表 XI 中。

表 XI

			试验					
			现有技术	本发明	现有技术	本发明	现有技术	本发明
			60	61	62	63	64	65
涂饰混合物配方	填料的悬浮液	Hydragloss™ 90	100	100	100	100	100	100
	胶乳	DL920™	10	10	10	10	10	10
	荧光增白剂	Blancophor P™	1	1	1	1	1	1
	本发明聚合物	8.5% AA 1.5% AMA 90% M MePEG5000	0	1	0	1	0	1
	其它添加剂	K30™	0	0	1	1	0	0
		M MePEG5000:	0	0	0	0	1	1
混合物性质		pHpH	8.6	8.7	8.6	8.7	8.6	8.9
		干物质含量（%）	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
涂布纸张的性质		$R_{457\ +UV}$	90.8	95.5	96.6	98.3	95.3	96.3
		$R_{457\ -UV}$	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 的甲氧基聚甲基丙烯酸乙二醇酯

表 XI 表明在矿物质悬浮液中加入本发明共聚物作为添加剂使最终产品的光亮度活化作用及其白度显著改善。

此外，还注意到按本发明所得涂饰着色剂的 Brookfield™粘度适合于正常工业应用。

实施例 12

该实施例涉及本发明共聚物在涂饰着色剂生产方法中作为添加剂、更确切地说作为助粘合剂的应用。该实施例还涉及所得涂布纸张光亮度和白度的测量。最后，该实施例的目的是说明本发明共聚物改善涂布纸张光亮度活化作用和白度的有效性。

对应于该实施例的试验中，使用 OMYA 以商品名 Hydrocarb™ 90 出售的碳酸钙悬浮液，使之成为涂饰着色剂的组成部分。

在 100 份(重)干颜料中掺入 10 份(干重)DOW CHEMICAL 以商品名 DL950™出售的苯乙烯-丁二烯胶乳、所述量的被测试助粘合剂和 1 份(重)BAYER 以商品名 Blancophor P™出售的荧光增白剂制成涂饰着色剂。

然后，用这些涂饰着色剂按实施例 2 中所述方法涂布纸张，涂布量等于 15g/m^2。所述纸张是 21×29.7cm 比重为 96g/m^2 的预涂纸张。

采用与用于矿物质水悬浮液相同的方法测定其粘度。

按实施例 2 中所述方法涂布纸张。

66 号试验

该试验说明现有技术，生产涂饰着色剂中使用 0.2 份 COATEX 以商品名 Rheocoat™ 35 出售的现有技术助粘合剂。

67 号试验

该试验说明本发明，生产涂饰着色剂中使用 0.2 份本发明共聚物作为添加剂助粘合剂。

所述共聚物用苏打中和，组成如下：

a) 5.9%丙烯酸和 1.6%甲基丙烯酸

b) 92.5%式(I)的单体，其中：

R_1 代表氢

R_2代表氢

R 代表甲基丙烯酸酯基

R'代表甲基

m=p=0; n=113; q=1 和(m+n+p)q = 113

68 号试验

该试验说明本发明，生产涂饰着色剂中使用 0.8 份与 67 号试验中相同的本发明共聚物作为添加剂助粘合剂。

69 号试验

该试验说明本发明，生产涂饰着色剂中使用 3 份与 67 号试验中相同的本发明共聚物作为添加剂助粘合剂。

70 号试验

该试验说明本发明，生产涂饰着色剂中使用 4 份与 67 号试验中相同的本发明共聚物作为添加剂助粘合剂。

对试验 66 至 70，在 10rpm 和 100rpm 下测定 t=0 时所得涂饰着色剂的粘度(μ_{10}和μ_{100})。

最后，按标准 NF Q 03-038 和 NF Q 03-039 测量涂布纸张的参数R_{457+UV}和R_{457-UV}，然后计算差值$\Delta UV = R_{457+UV} - R_{457-UV}$，还按标准 ISO/FDIS 11475 测量 W(CIE)参数。

66 至 70 号试验的结果示于表 XII 中。

表 XII

涂饰着色剂的配方	化合物	现有技术	本发明	本发明	本发明	本发明
填料	Hydrocarb™ 90	66	67	68	69	70
胶乳	DL950™	100	100	100	100	100
荧光增白剂	Blancophor P™	10	10	10	10	10
助粘合剂	Rheocoat™35	1	1	1	1	1
	本发明聚合物	0.2	0	0	0	0
		0	0.2	0.8	3.0	4.0
涂饰着色剂的性质	pH	8.5	8.5	8.5	8.6	8.6
	干物质含量（%）	66.8	67.0	67.0	67.0	65.0
	μ_{10} mPa.s	25200	8030	16000	34600	43200
	μ_{100} mPa.s	3700	1470	2510	6430	6300
涂布纸张的白度	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表明本发明共聚物在涂饰着色剂中作为添加剂使涂布纸张的光亮度活化作用及其白度显著改善。