



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(51) МПК

C09C 1/02 (2006.01)

C09C 3/04 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

D21H 17/69 (2006.01)

D21H 19/38 (2006.01)

C04B 14/28 (2006.01)

A01N 59/06 (2006.01)

C01F 11/18 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09C 1/021 (2006.01); C09C 3/041 (2006.01); C09C 3/10 (2006.01); C08K 3/26 (2006.01); C08K 9/04 (2006.01); D21H 17/69 (2006.01); D21H 19/38 (2006.01); C04B 14/28 (2006.01); A01N 59/06 (2006.01); C01P 2004/62 (2006.01); C01P 2006/12 (2006.01); C08K 2003/265 (2006.01)

(21)(22) Заявка: 2016137318, 13.02.2015

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.02.2015

Дата регистрации:
02.02.2018

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
21.02.2014 EP 14156110.0

(45) Опубликовано: 02.02.2018 Бюл. № 4

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 21.09.2016

(86) Заявка РСТ:
EP 2015/053069 (13.02.2015)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2015/124500 (27.08.2015)

Адрес для переписки:
129090, Москва, ул. Б.Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

РЕНЧ, Самуэль (СН),
ИППОЛИТО, Фабио (СН),
БУРИ, Маттиас (СН),
ГЕЙН, Патрик А. К. (СН)

(73) Патентообладатель(и):

ОМИА ИНТЕРНЭШНЛ АГ (СН)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: EP 2546410 A1, 16.01.2013. RU
2477737 C2, 20.03.2013. SU 1752747 A1,
07.08.1992. US 2010025507 A1, 04.02.2010. WO
2013039986 A1, 21.03.2013. WO 2012055739
A1, 03.05.2012. US 4136830 A, 30.01.1979.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТОВАРНОГО МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в производстве красок, клеев, герметиков, бумаги, косметики, а также в строительстве и сельском хозяйстве. Способ получения товарного минерального наполнителя включает мокрый помол содержащего карбонат кальция материала в смеси с водой и по меньшей мере одним диспергирующим агентом при температуре от 60°C до 150°C. Содержание влаги в смеси составляет от 15,0 до 50,0 масс.% в расчете на

общую массу указанной смеси. Количество диспергирующего агента находится в интервале от 0,01 до 10,0 масс.% в расчете на общую сухую массу содержащего карбонат кальция материала. Диспергирующий агент выбран из группы, состоящей из сополимеров стирола-малеинового ангидрида и производных сополимеров стирола-малеинового ангидрида. Указанные производные выбирают из сополимеров стирола-малеинового ангидрида, содержащих частично или полностью

гидролизированные звенья малеинового ангидрида. Диспергирующий агент имеет отношение мономерных звеньев стирола к звеньям малеинового ангидрида С:МА от 1:2 до 5:1 и молекулярную массу Mw от 500 до 40000 г/моль. Далее проводят сушку полученного минерального наполнителя мокрого помола с получением высушенного минерального наполнителя, имеющего содержание влаги меньше или равное 1,0 масс. % в расчете на общую

массу высушенного минерального наполнителя. Осуществляют обработку высушенного минерального наполнителя гидрофобизирующим агентом с получением поверхностно модифицированного продукта. Изобретение позволяет повысить содержание твердых частиц в процессе помола, получить минеральный наполнитель с относительно низкой способностью к водопоглощению. 3 н. и 12 з.п. ф-лы, 3 табл., 7 пр.

RU 2 6 4 3 5 5 0 C 1

RU 2 6 4 3 5 5 0 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09C 1/02 (2006.01)
C09C 3/04 (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
D21H 17/69 (2006.01)
D21H 19/38 (2006.01)
C04B 14/28 (2006.01)
A01N 59/06 (2006.01)
C01F 11/18 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(52) CPC

C09C 1/021 (2006.01); *C09C 3/041* (2006.01); *C09C 3/10* (2006.01); *C08K 3/26* (2006.01); *C08K 9/04* (2006.01); *D21H 17/69* (2006.01); *D21H 19/38* (2006.01); *C04B 14/28* (2006.01); *A01N 59/06* (2006.01); *C01P 2004/62* (2006.01); *C01P 2006/12* (2006.01); *C08K 2003/265* (2006.01)

(21)(22) Application: **2016137318, 13.02.2015**

(24) Effective date for property rights:
13.02.2015

Registration date:
02.02.2018

Priority:

(30) Convention priority:
21.02.2014 EP 14156110.0

(45) Date of publication: **02.02.2018** Bull. № 4

(85) Commencement of national phase: **21.09.2016**

(86) PCT application:
EP 2015/053069 (13.02.2015)

(87) PCT publication:
WO 2015/124500 (27.08.2015)

Mail address:
**129090, Moskva, ul. B.Spasskaya, 25, stroenie 3,
OOO "Yuridicheskaya firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**RENTSCH Samuel (CH),
IPPOLITO Fabio (CH),
BURI Matthias (CH),
GANE Patrick A. C. (CH)**

(73) Proprietor(s):

OMYA INTERNATIONAL AG (CH)

(54) METHOD FOR OBTAINING OF COMMERCIAL MINERAL FILLER

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method for obtaining of a commercial mineral filler includes wet milling of calcium carbonate-containing material mixed with water and at least one dispersing agent at a temperature of 60°C to 150°C. The moisture content of the mixture is from 15.0 to 50.0 wt % based on the total weight of the said mixture. The amount of the dispersing agent is in the range of 0.01 to 10.0 wt % based on the total dry weight of the calcium carbonate-containing material. The dispersing agent is selected from the group consisting of styrene-maleic anhydride copolymers and

styrene-maleic anhydride copolymer derivatives. These derivatives are selected from copolymers of styrene-maleic anhydride containing partially or fully hydrolyzed units of maleic anhydride. The dispersing agent has a ratio of styrene monomer units to maleic anhydride units C:MA of 1:2 to 5:1 and a molecular weight Mw of 500 to 40,000 g/mol. Next, drying of the obtained wet-ground mineral filler is carried out to obtain a dried mineral filler having a moisture content less than or equal to 1.0 wt % based on the total weight of the dried mineral filler. The dried mineral filler is treated with a hydrophobizing agent to produce a

surface modified product.
EFFECT: invention allows to increase the solids
content in the grinding process, to obtain a mineral filler

with a relatively low water absorption capacity.
15 cl, 3 tbl, 7 ex

R U 2 6 4 3 5 5 0 C 1

R U 2 6 4 3 5 5 0 C 1

Настоящее изобретение относится к товарному минеральному наполнителю, который может быть использован в различных областях применения, например, в полимерных композициях, в производстве бумаги, бумажных покрытиях, в сельском хозяйстве, красках, клеях, герметиках, в строительстве или косметике.

5 Хорошо известные минеральные наполнители включают, например, природный молотый карбонат кальция (МКК) и осажденный карбонат кальция (ОКК).

При получении МКК довольно часто используют водорастворимые полимеры на основе частично или полностью нейтрализованных полиакриловых кислот, полиметакриловых кислот, их производных и солей, в качестве интенсификаторов
10 помола и диспергирующих агентов в процессе мокрого помола с получением водных минеральных суспензий. Данные водорастворимые полимеры известны, например, из заявок на Европейский патент EP 0046573, EP 0100947, EP 0100948, EP 0129329, EP 0261039, EP 0516656 и EP 0542644.

В EP 0380430 предложен способ размола карбоната кальция в водной среде в
15 присутствии небольшого количества водорастворимого диспергирующего агента, который отличается тем, что среда размола включает измельчающие тела, водную фазу, содержащую диспергирующий агент и карбонат кальция, подлежащий размолу в суспензии, поддерживаемую при температуре ниже 60°C в ходе процесса помола. Суспензию, полученную в результате помола, и молотый карбонат кальция, собранный
20 после удаления водной фазы, могут быть использованы в области наполнения массы и в производстве бумажных покрытий и наполнителей для красок и пластиков.

В EP 0779342 раскрыты сополимеры стирол-малеиновый ангидрид, имеющие среднюю молекулярную массу от 1000 до 3000 г/моль и предпочтительно от 1500 до 2000 г/моль, используемые в качестве диспергаторов и/или для модификации минеральных
25 наполнителей основного типа или имеющих поверхности со свободными гидроксильными группами, в термопластичных смолах, гомополимерах без арильных групп и уникальных углеродных скелетах или сополимерах с арильными группами, и скелетах, состоящих исключительно из углерода и кислорода, в которых содержание атомов кислорода не превышает 22 масс. %. Также раскрыты термопластичные
30 композиции, содержащие названные сополимеры.

EP 0889102 относится к дисперсии пигмента для водных чернил. Пигмент диспергируют в жидкости с помощью диспергирующего агента, где диспергирующий агент включает сополимер стирол-малеиновый ангидрид (СМА), продукт
взаимодействия сополимерного СМА со спиртом, или комбинацию сополимера СМА
35 и продукта взаимодействия сополимер СМА/спирт. Массовое отношение пигмента к диспергирующему агенту в дисперсии составляет от приблизительно 5:1 до приблизительно 9:1 и предпочтительно от приблизительно 6:1 до приблизительно 8:1. Пигмент составляет по меньшей мере приблизительно 33 масс. % от общей массы дисперсии, предпочтительно по меньшей мере приблизительно 36 масс. % дисперсии и
40 наиболее предпочтительно по меньшей мере приблизительно 40 масс. % дисперсии. Водные чернила получают объединением дисперсии пигмента с эмульсией, включающей полимер, стабилизированный в воде. Пигмент составляет по меньшей мере приблизительно 10 масс. % от общей массы композиции чернил.

Согласно FR 2351706, улучшенная производительность процесса помола может быть
45 достигнута при мокром помоле угля или руды, содержащей металлические компоненты, при осуществлении процесса помола в присутствии химического диспергирующего агента. Увеличение скорости разрушения частиц руды, достигаемое при использовании диспергирующего агента позволяет молоть суспензии руды более высокой плотности

без сопутствующего снижения кинетики помола. Это позволяет обеспечить либо больший выход суспензии после помола в единицу времени, либо, следовательно, более низкое потребление энергии на тонну измельченной руды и/или увеличение дисперсности суспензии после измельчения при постоянной производительности.

5 В патенте США 3923717 раскрыто существенное снижение водопотребления для влажного процесса получения суспензий портландцемента при использовании водорастворимых солей сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, имеющих молекулярную массу в интервале от приблизительно 1000 до приблизительно 5000 г/моль.

10 В WO 2013/039986 раскрыты минеральные композиции и соответствующие способы их получения. Минеральная композиция может включать минерал, обработанный полимером на основе стирола. Минерал, обработанный полимером на основе стирола, может быть использован для покрытия на бумажном изделии, имеющем первое число Кобба меньше, чем второе число Кобба бумажного изделия с покрытием, не
15 содержащим минеральной композиции.

Некоторые последующие попытки были направлены на улучшение применимости порошковых минеральных материалов и особенно содержащих карбонат кальция минеральных наполнителей, например, путем обработки таких материалов высшими алифатическими карбоновыми кислотами, которые в некоторых случаях также можно
20 назвать жирными кислотами, и солями алифатических карбоновых кислот. Например, WO 00/20336 относится к ультрадисперсному природному карбонату кальция, который необязательно может быть обработан одной или несколькими некоторыми жирными кислотами, или одной или несколькими солями, или их смесями, который используется как регулятор реологических свойств полимерных композиций.

25 Точно так же, патент США 4407986 относится к осажденному карбонату кальция, поверхность которого обработана диспергатором, который может включать высшие алифатические кислоты и их соли металлов, чтобы ограничить добавление смазывающих присадок при смешении данного карбоната кальция с кристаллическим полипропиленом и избежать образования агрегатов карбоната кальция, которые ограничивают ударную
30 прочность полипропилена.

В EP 0325114, относящейся к композициям для непровисающих днищ моторных транспортных средств на основе поливинилхлорида, которая имеет улучшенные реологические и адгезионные свойства, для обработки минерального наполнителя использована смесь аммониевой соли 12-гидроксистеариновой кислоты в комбинации
35 с жирной кислотой (в массовом соотношении 1:1).

Кроме того, порошкообразные минеральные материалы могут быть также обработаны другими агентами поверхностной модификации, такими как силаны, силоксаны, фосфаты, фосфонаты, оксалаты, сукцинаты, фториды, природные или синтетические полимеры или их смеси, чтобы гидрофобизировать поверхность
40 указанного минерального материала.

Однако во многих случаях получение торговых минеральных наполнителей, содержащих карбонат кальция, при использовании вышеупомянутых диспергирующих агентов и диспергаторов приводит к низкому качеству. Например, использование диспергирующих агентов часто приводит к высокой склонности полученного товарного
45 минерального наполнителя к влагопоглощению. Порошкообразные содержащие карбонат кальция материалы, имеющие высокую способность к влагопоглощению, могут быть особенно невыгодны при использовании в качестве наполнителя в полимерных композициях. Например, такие материалы могут поглощать влагу в

процессе хранения, транспортировки и/или переработки, что, в свою очередь, может привести к образованию пустот в полимерных композициях, полученных методом экструзии расплава.

В этом отношении, в EP 0998522 описаны суспензии, полученные мокрым размолотом в отсутствие диспергатора или в присутствии только суб-эффективных количеств, которые затем сушат и используют в качестве наполнителя в полимерных продуктах. Как правило, предшествующий уровень техники учит не использовать ни диспергатор, ни интенсификатор помола для измельчения карбоната кальция, если он предназначен для использования в качестве наполнителя полимерных продуктов.

С учетом вышесказанного, специалисты по-прежнему стоят перед проблемой эффективного производства высушенных наполнителей мокрого помола для применения в пластмассах, таких как полиолефины, без снижения качества. Тем не менее, в настоящее время процессы мокрого помола имеют ряд недостатков. Например, отсутствие диспергирующих агентов и диспергаторов требует измельчения при низком содержании твердых веществ, что приводит к снижению производительности и общему увеличению энергии на размол. Кроме того, сушка суспензий с низким содержанием твердых частиц наполнителя также приводит к увеличению энергопотребления.

Все еще сохраняется потребность в разработке товарных минеральных наполнителей и способов их получения, которые могут уменьшить или избежать одного или нескольких из указанных выше технических недостатков.

Таким образом, задачей настоящего изобретения является разработка способа получения товарного минерального наполнителя, который может быть осуществлен при высоком содержании твердых веществ. Другая задача может также рассматриваться в обеспечении высокоэффективного способа для получения товарного минерального наполнителя, имеющего относительно низкую способность к влагопоглощению.

Одна или несколько из вышеуказанных и других задач решаются в соответствии с новым решением, как определено в настоящем описании в независимых пунктах формулы изобретения.

Первый аспект настоящего изобретения относится к способу получения товарного минерального наполнителя, названный способ включает следующие стадии:

- a) обеспечение содержащего карбонат кальция материала;
- b) обеспечение воды;
- c) обеспечение по меньшей мере одного диспергирующего агента;
- d) мокрый помол содержащего карбонат кальция материала в виде смеси, полученной

путем осуществления контакта

- i) содержащего карбонат кальция материала, предусмотренного на стадии a),
- ii) воды, предусмотренной на стадии b), и
- iii) по меньшей мере одного диспергирующего агента, предусмотренного на стадии c)

в любом порядке, в по меньшей мере одном помольном агрегате с получением минерального наполнителя влажного помола;

e) необязательно сортировка минерального наполнителя влажного помола, полученного на стадии d), с получением грубой фракции и тонкой фракции, где грубую фракцию удаляют или подвергают мокрому помолу на стадии d), а тонкая фракция представляет собой тонкоизмельченный минеральный наполнитель;

f) сушка минерального наполнителя мокрого помола, полученного на стадии d), и/или тонкого минерального наполнителя со стадии e) с получением высушенного минерального наполнителя, имеющего общее содержание влаги меньше или равное

1,0 масс. %, в расчете на общую массу упомянутого высушенного минерального наполнителя; и

g) обработка высушенного минерального наполнителя, полученного на стадии f), гидрофобизирующим агентом с получением поверхностно-модифицированного продукта, имеющего модифицированный слой на по меньшей мере части поверхности указанного продукта;

где общее содержание влаги в смеси со стадии d) находится в интервале от 15,0 до 50,0 масс. %, в расчете на общую массу указанной смеси;

количество по меньшей мере одного диспергирующего агента, предусмотренного на стадии c), находится в интервале от 0,01 до 10,0 масс. %, в расчете на общую сухую массу содержащего карбоната кальция материала;

температура на стадии d) находится в интервале от 60°C до 150°C; и,

по меньшей мере один диспергирующий агент выбран из группы, состоящей из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид и производных сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, причем названные производные выбраны сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, содержащих звенья частично или полностью гидролизованного maleinového ангидрида, где названный диспергирующий агент имеет отношение мономерных звеньев (звенья стирола: звенья maleinového ангидрида, C:MA) составляет от 1:2 до 5:1 и молекулярную массу M_w от 500 до 40000 г/моль.

В соответствии со способом по настоящему изобретению, товарный минеральный наполнитель может быть получен из содержащего карбонат кальция материала, например, из мрамора, известняка, мела, доломита и тому подобное, способом мокрого помола. Настоящее изобретение предусматривает использование по меньшей мере одного диспергирующего агента, выбранного из группы, включающей сополимеры стирол-малеиновый ангидрид и производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, вместо обычных агентов, таких как полиакрилаты. Для этой цели смесь, полученную в результате осуществления контакта содержащего карбонат кальция материала и воды, используют и подвергают стадии мокрого помола в помольном агрегате (например, шаровой мельнице) при повышенных температурах в интервале от 60°C до 150°C. К указанной смеси может быть добавлен диспергирующий агент перед стадией помола или в ходе мокрого помола содержащего карбонат кальция материала.

Диспергирующий агент может быть даже добавлен перед добавлением воды. При добавлении диспергирующего агента и в ходе стадии помола слой может быть образован по меньшей мере на части поверхности минерального наполнителя мокрого помола.

Названный слой может включать сополимеры стирол-малеиновый ангидрид или производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид. Он может также включать соответствующие продукты взаимодействия диспергирующего агента(ов), которые могут образоваться в результате реакции указанного агента (ов), например, с содержащим карбонат кальция материалом, присутствующим в смеси со стадии d). Как

правило, названные продукты взаимодействия являются продуктами взаимодействия, образующимися в результате взаимодействия диспергирующего агента(ов) с поверхностью материала, содержащего карбонат кальция. После стадии помола минеральный наполнитель мокрого помола сушат для удаления по меньшей мере части влаги (то есть воды) из измельчаемой смеси с получением сухого минерального наполнителя, имеющего содержание влаги меньше 1,0 масс. %. Необязательную стадию сортировки можно осуществлять перед вышеуказанной стадией сушки. Высушенный минеральный наполнитель затем подвергают стадии модификации с использованием гидрофобизирующего агента с получением поверхностно модифицированного товарного

минерального наполнителя, обеспечивающей образование модифицированного слоя по меньшей мере на части поверхности указанного товарного минерального наполнителя. Чтобы достичь оптимальной эффективности помола и оптимального качества получаемого товарного минерального наполнителя по меньшей мере один диспергирующий агент имеет отношение мономерных звеньев (звенья стирола:звенья малеинового ангидрида, С:МА) от 1:2 до 5:1 и молекулярную массу M_w от 500 до 40000 г/моль.

Другой аспект настоящего изобретения относится к товарному минеральному наполнителю. Названный продукт может быть получен способом по настоящему изобретению.

Еще один аспект настоящего изобретения относится к применению нового товарного минерального наполнителя в полимерной композиции, в производстве бумаги, бумажных покрытиях, в сельском хозяйстве, красках, клеях, герметиках, в строительстве и/или косметике.

Предпочтительные варианты осуществления способа по настоящему изобретению и варианты осуществления товарного минерального наполнителя, получаемого способом по настоящему изобретению, определены в соответствующих зависимых пунктах формулы изобретения.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения содержащий карбонат кальция материал, полученный на стадии а), выбирают из источников природного карбоната кальция и предпочтительно выбирают из группы, состоящей из мрамора, известняка, мела, доломита, а также их смесей.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения по меньшей мере один диспергирующий агент, предусмотренный на стадии с), имеет соотношение мономерных звеньев (С:МА) от 1:1 до 4:1, предпочтительно от 1:1 до 3:1 и более предпочтительно от 1:1 до 2:1.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения по меньшей мере один диспергирующий агент, предусмотренный на стадии с), имеет молекулярную массу M_w от 2000 до 30000 г/моль и предпочтительно от 4000 до 8000 г/моль.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения по меньшей мере один диспергирующий агент, предусмотренный на стадии с), частично или полностью нейтрализован катионами, выбранными из лития, натрия, калия, кальция, магния, аммония, иминия и их смесей.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения общее содержание влаги в смеси на стадии d) находится в интервале от 18,0 до 35,0 масс. %, предпочтительно от 20,0 до 28,0 масс. %, и более предпочтительно от 22,0 до 25,0 масс. %, в расчете на общую массу указанной смеси.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения температура на стадии d) находится в интервале от 65°C до 125°C, предпочтительно от 70°C до 115°C и более предпочтительно от 75°C до 105°C.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения минеральный наполнитель мокрого помола со стадии d) имеет средневзвешенный срединный размер d_{50} частиц в пределах от 0,1 до 8,0 мкм, предпочтительно от 0,2 до 5,0 мкм, более предпочтительно от 0,4 до 3,0 мкм.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения высушенный минеральный наполнитель со стадии f) имеет общее содержание влаги меньше или равное 0,5 масс. %, предпочтительно меньше или равное 0,2 масс. %, и более предпочтительно от 0,03 до 0,07 масс. %, в расчете на общую массу высушенного

минерального наполнителя.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения гидрофобизирующий агент со стадии g) выбирают из группы, состоящей из жирных кислот, содержащих от 6 до 24 атомов углерода в цепи, монозамещенных сукциновых ангидридов, сложных алкиловых эфиров фосфорной кислоты, полигидросилоксана, полидиметилсилоксана и их смеси.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения товарный минеральный наполнитель имеет приведенную способность к влагопоглощению меньше или равную $0,18 \text{ мг/м}^2$, предпочтительно меньше или равную $0,17 \text{ мг/м}^2$, более предпочтительно меньше или равную $0,16 \text{ мг/м}^2$ и наиболее предпочтительно от $0,10$ до $0,15 \text{ мг/м}^2$.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения товарный минеральный наполнитель имеет температуру начала выделения летучих веществ по меньшей мере или равную 200°C , предпочтительно по меньшей мере или равную 230°C , более предпочтительно по меньшей мере или равную 250°C .

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения товарный минеральный наполнитель используют в полимерной композиции, указанная полимерная композиция включает

а) по меньшей мере одну полимерную смолу; и

б) от $0,1$ до $90,0$ масс. %, предпочтительно от $1,0$ до $85,0$ масс. %, и более предпочтительно от $2,0$ до $45,0$ масс. %, в расчете на общую массу указанной полимерной композиции, товарного минерального наполнителя, полученного способом по настоящему изобретению.

Следует понимать, что для целей настоящего изобретения следующие термины имеют следующие значения:

Термин "наполнитель" в контексте настоящего изобретения относится к веществам, которые могут быть добавлены к материалам, таким как полимеры, эластомеры, краски или клея, например, чтобы снизить потребление более дорогих материалов или чтобы улучшить материал или механические свойства полученных продуктов. Специалистам в данной области техники хорошо известны наполнители, обычно минеральные наполнители, используемые в соответствующей области.

Термин "мокрое измельчение" или "мокрый помол" в контексте настоящего изобретения относится к измельчению твердого материала, присутствующего в виде суспензии, с использованием мельницы (например, шаровой мельницы).

Термины "грубая" и "тонкая", используемые в настоящем документе, описывают размер частиц двух фракций порошкообразного материала по отношению друг к другу и, таким образом, не означают конкретного размера частиц или диапазона размеров. Если не указано иное, оба термина означают относительный средневзвешенный срединный размер частиц d_{50} . В этом отношении термин "тонкая фракция" указывает на то, что средневзвешенный срединный размер частиц d_{50} указанной фракции меньше, чем средневзвешенный срединный размер частиц d_{50} соответствующей "грубой фракции".

Если не указано иное, термин "сушка" относится к процессу, в соответствии с которым по меньшей мере часть воды удаляется из материала, подлежащего сушке, так что достигается постоянная масса полученного "высушенного" материала при температуре 120°C . Кроме того, "высушенный" материал может быть дополнительно определен по общему содержанию влаги в нем, которое, если не указано иное, меньше или равно $1,0$ масс. %, предпочтительно меньше или равно $0,5$ масс. %, более предпочтительно меньше

или равно 0,2 масс. %, и наиболее предпочтительно между 0,03 и 0,07 масс. %, в расчете на общую массу высушенного материала.

"Общее содержание влаги" материала означает процент влаги (то есть, воды), которое может быть десорбировано из образца при нагревании при 220°C.

5 А "источник природного карбоната кальция» может представлять любой природный материал, содержащий карбонат кальция. Такие материалы включают, например, мрамор, известняк, мел, доломит и тому подобное.

"Способность к влагопоглощению" материала относится к количеству влаги, поглощенной на поверхности указанного материала в течение определенного времени при воздействии атмосферы определенной влажности и выражается в мг/г. "Приведенная способность к влагопоглощению" материала относится к количеству влаги, поглощенной на поверхности указанного материала в течение определенного времени при воздействии атмосферы определенной влажности и выражается в мг/м².

15 Термин "температура начала выделения летучих веществ" в контексте настоящей заявки относится к температуре, при которой летучие компоненты - в том числе, летучие вещества, введенные в результате данного процесса - начинают выделяться, что видно на термогравиметрической (ТГА) кривой зависимости массы оставшегося образца (по оси y) как функции температуры (по оси x), получение и интерпретация такой кривой определены ниже в экспериментальной части.

20 По всей настоящей заявке размер частиц фракции порошкообразного материала описывается ее распределением частиц по размерам. Величина d_x представляет собой диаметр, относительно которого x % по массе частиц имеет диаметр меньше, чем d_x . Это означает, например, что значение d_{98} (также называемая "верхняя фракция") является размером частиц, при котором 98 масс. % всех частиц фракции меньше, чем 25 указанное значение. Значение d_{50} , таким образом, представляет "средневзвешенный срединный размер частиц", при которой 50 масс. % всех частиц меньше, чем названный размер частиц.

30 Если не указано иное, то "молекулярная масса" или " M_w " полимера, как использовано в настоящем документе, относится к среднемассовой молекулярной массе, измеренной методом, описанным ниже по тексту.

Там, где использован неопределенный или определенный артикль при обращении к существительному в единственном числе, например, "a", "an" или "the", он включает в себя множественное число этого существительного, если ничего другого не указано.

35 Там, где в настоящем описании и формуле изобретения использован термин "включающий", он не исключает другие элементы. Для целей настоящего изобретения термин "состоящий из", как полагают, является предпочтительным вариантом термина "включающий". Если в дальнейшем группа определяется, как включающая по меньшей мере некоторое число вариантов осуществления это также следует понимать, что 40 раскрыта группа, которая предпочтительно состоит только из данных вариантов осуществления.

Такие термины, как "получаемая" или "определяемая" и "получено" или "определено", используются как синонимы. Это, например, означает, что, если из контекста явно не следует иное, то термин "получен" не означает того, что он указывает, например, что 45 вариант осуществления должен быть получен, например, последовательностью стадий после термина "получено", хотя такое ограниченное понимание всегда включается терминами "полученных" или "определенных" в качестве предпочтительного варианта.

В соответствии со способом по настоящему изобретению, товарный минеральный

наполнитель может быть получен из содержащего карбонат кальция материала.

Названный способ включает стадию мокрого помола, которую проводят в присутствии по меньшей мере одного диспергирующего агента, выбранного из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид и производных сополимеров стирол-малеиновый ангидрид.

- 5 Присутствие названного по меньшей мере одного диспергирующего агента в процессе мокрого помола приводит к получению минерального наполнителя мокрого помола, который может обеспечить слой по меньшей мере на части поверхности минерального наполнителя мокрого помола, где упомянутый слой может включать названный по
10 по меньшей мере один диспергирующий агент. Как будет описано в настоящем документе более подробно ниже, присутствие указанного по меньшей мере одного диспергирующего агента в ходе стадии мокрого помола может также привести к образованию продуктов взаимодействия, образующихся в результате взаимодействия содержащего карбонат кальция материала со стадии а) и/или воды со стадии b) с указанным по меньшей мере одним диспергирующим агентом со стадии с). Названный
15 продукт взаимодействия может также образовываться из части слоя, присутствующего по меньшей мере на части поверхности минерального наполнителя влажного помола.

- Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что товарный минеральный наполнитель, получаемый способом по настоящему изобретению, обеспечивает несколько преимуществ. Например, по меньшей мере один сополимер
20 стирол-малеиновый ангидрид и/или по меньшей мере одно производное сополимера стирол-малеиновый ангидрид может быть использовано в качестве замены обычных диспергирующих агентов, таких как полиакрилаты. Использование по меньшей мере одного сополимера стирол-малеиновый ангидрид и/или по меньшей мере одного производного сополимера стирол-малеиновый ангидрид в качестве диспергирующего
25 агента приводит к получению товарного минерального наполнителя, являющегося менее гидрофильным (т.е. более гидрофобным) по сравнению, например, с материалами, диспергированными в присутствии полиакрилата.

- Проблемы, описанные выше, относительно предшествующего уровня техники, могут быть решены с помощью способа по настоящему изобретению, с использованием
30 эффективных количеств специфических сополимеров стирол-малеиновый ангидрид или их производных. Содержание твердых частиц в процессе помола, таким образом, может быть увеличено, что приводит к повышению мощности мельницы и более высокой производительности. В свою очередь, требуются более низкие инвестиции и более низкие площади под производственное оборудование для равных производственных
35 мощностей.

- Как сообщалось ранее, проблема высокого влагопоглощения была решена в известном уровне техники путем мокрого помола при низком содержании сухого остатка в отсутствие или в присутствии лишь небольшого количества диспергирующего агента или диспергатора. Настоящее изобретение обеспечивает решение, которое
40 позволяет получать шламы с высоким содержанием твердых веществ, где после измельчения необходимо выпарить только незначительное количество воды, чтобы получить сухой товарный минеральный наполнитель. Названный продукт имеет более низкую способность к влагопоглощению по сравнению с товарными минеральными наполнителями, полученными с использованием обычных диспергирующих агентов.

- 45 Ниже будут более подробно рассмотрены предпочтительные варианты осуществления способа по настоящему изобретению для получения товарного минерального наполнителя. Следует понимать, что данные детали и варианты осуществления изобретения также применимы к самому товарному минеральному наполнителю, а

также к применению указанного продукта в любой из раскрытых областей применения.

Технологическая стадия а)

Согласно стадии а) способа по настоящему изобретению, предусматривается любой содержащий карбонат кальция материал. В целом, названным содержащим карбонат кальция материалом может быть карбоната кальция из любого источник, и он может быть природного или синтетического происхождения.

В некоторых вариантах осуществления способа по настоящему изобретению, содержащий карбонат кальция материал, предусмотренный на стадии а), выбирают из источников природного карбоната кальция, предпочтительно содержащих от 50 до 98 масс. % карбоната кальция, в расчете на общую массу названного содержащего карбонат кальция материала.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения содержащий карбонат кальция материал содержит по меньшей мере 50 масс. %, предпочтительно по меньшей мере 70 масс. %, более предпочтительно по меньшей мере 80 масс. %, еще более предпочтительно по меньшей мере 90 масс. %, и наиболее предпочтительно от 90 до 98 масс. % карбоната кальция, в расчете на общую массу указанного содержащего карбонат кальция материала.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения содержащий карбонат кальция материал, предусмотренный на стадии а), выбирают из группы, состоящей из мрамора, известняка, мела, доломита, а также их смесей.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения содержащий карбонат кальция материал, предусмотренный на стадии а), выбирают из группы, состоящей из мрамора, известняка, мела и их смесей.

В тех случаях, когда карбонат кальция имеет синтетическое происхождение, им может быть осажденный карбонат кальция, (ОКК). ОКК в контексте настоящего изобретения представляет собой синтезированный материал, как правило, полученный осаждением после реакции диоксида углерода и гидроксида кальция (гашеной извести) в водной среде, или осаждением источника ионов кальция и карбоната в воде. Кроме того, осажденный карбонат кальция также может быть продуктом введения солей кальция и карбонатных солей, хлорида кальция и карбоната натрия, например, в водную среду. ОКК может представлять ватерит, кальцит или арагонит. ОККы описаны, например, в ЕР 2447213, ЕР 2524898, ЕР 2371766 или неопубликованной заявке на европейский патент № 12 164041.1.

Подходящим образом содержащий карбонат кальция материал стадии а) используют в виде твердого материала, находящегося в порошкообразном виде. В связи с этим, содержащий карбонат кальция материал, предусмотренный на стадии а), может иметь любое распределение частиц по размерам, позволяющее осуществить мокрый помол материала. Поэтому, содержащий карбонат кальция материал может быть в виде измельченного материала, например, в дробленой или молотой форме.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения содержащий карбонат кальция материал, предусмотренный на стадии а), имеет средневзвешенный срединный размер частиц d_{50} в диапазоне от 0,1 до 600,0 мкм, предпочтительно от 0,2 до 200,0 мкм и более предпочтительно от 0,5 до 100,0 мкм.

Технологическая стадия b)

Для целей настоящего изобретения может быть использован любой тип воды для приготовления смеси, подлежащей мокрому помолу на стадии помола d).

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения водой может быть водопроводная вода, деионизованная вода или их смесь. Предпочтительно, водой,

предусмотренной на стадии б), является водопроводная вода.

Технологическая стадия с)

В соответствии со стадией с) способа по настоящему изобретению, предусмотрен по меньшей мере один диспергирующий агент. "Диспергирующий агент" в контексте настоящего изобретения может представлять собой любое соединение, которое может быть добавлено до и/или в ходе стадии помола (например, мокрого помола), чтобы облегчить процесс измельчения.

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что особенно предпочтительным является использование по меньшей мере одного диспергирующего агента, выбранного из группы, состоящей из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид и производных сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, причем указанные производные выбирают из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, содержащих частично или полностью гидролизованные звенья maleinoyanogo ангидрида, где названный диспергирующий агент имеет отношение мономерных звеньев (звенья стирола:звенья maleinoyanogo ангидрида, C:MA) от 1:2 до 5:1 и молекулярную массу M_w от 500 до 40000 г/моль.

Для целей настоящего изобретения сополимеры стирол-малеиновый ангидрид (CMA) могут быть определены по их «отношению мономерных звеньев» в полимерной цепи, т.е. отношению мономерных звеньев (C:MA) звеньев стирола (C) к звеньям maleinoyanogo ангидрида (MA).

Если не указано иное, отношение (C:MA) используется аналогичным образом, чтобы определить соотношение мономерных звеньев в

- производных сополимеров стирол-малеиновый ангидрид (производных CMA);
- продуктах взаимодействия сополимеров стирол-малеиновый ангидрид (продуктах

взаимодействия CMA) и

- продуктах взаимодействия производных сополимеров стирол-малеиновый ангидрид (продуктах взаимодействия производных CMA).

Названные продукты взаимодействия обычно образуются в результате взаимодействия содержащего карбонат кальция материала со стадии а) и/или воды, предусмотренной на стадии б), с названным по меньшей мере одним диспергирующим агентом, предусмотренным на стадии с).

Как станет более очевидно из вариантов осуществления изобретения рассмотренных ниже в настоящем описании, отношение мономерных звеньев (C:MA), таким образом, с одной стороны, включает звенья стирола, звенья модифицированного стирола (содержащиеся в производных CMA) и продукты взаимодействия обоих, и, с другой стороны, включает звенья maleinoyanogo ангидрида, звенья модифицированного maleinoyanogo ангидрида (содержащиеся в производных CMA) и продукты взаимодействия обоих.

Сополимеры стирол-малеиновый ангидрид в контексте настоящего изобретения могут представлять любые полимеры, получаемые сополимеризацией стирола и maleinoyanogo ангидрида, например, линейные или разветвленные статистические сополимеры, линейные или разветвленные блок-сополимеры или их смеси.

Поэтому, в соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения по меньшей мере один диспергирующий агент выбран из исходных сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, т.е. из немодифицированных сополимеров стирол-малеиновый ангидрид (в данной области также называемых CMA или CMAng).

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения по меньшей мере один диспергирующий агент выбирают из производных сополимеров

стирол-малеиновый ангидрид (производных СМА), предпочтительно названный по меньшей мере один диспергирующий агент выбирают из производных сополимеров стирол-малеиновый ангидрида, содержащих частично или полностью гидролизированные звенья малеинового ангидрида.

5 Производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид (производные СМА) могут представлять собой любые полимеры, которые можно получить

а) сополимеризацией стирола и малеинового ангидрида с получением сополимеров, и последующим проведением на данных сополимерах стадии модификации; или

10 б) сополимеризацией смеси, включающей мономерный стирол и мономерный малеиновый ангидрид с получением сополимеров, где по меньшей мере часть одного или обоих из двух мономеров, представляет модифицированный мономер и, необязательно, проведением на указанных сополимерах стадии модификации.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения производными СМА могут быть любые полимеры, получаемые сополимеризацией стирола и малеинового 15 ангидрида с получением сополимеров, и дальнейшее проведение на указанных сополимерах стадии модификации.

Названная модификация сополимеров обычно приводит к частичной или полной модификации сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, т.е. сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, содержащих частично или полностью модифицированные звенья 20 мономера. Соответственно, производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид в контексте настоящего изобретения могут содержать частично или полностью модифицированные звенья стирола и/или частично или полностью модифицированные звенья малеинового ангидрида, предпочтительно частично модифицированные звенья стирола и/или частично модифицированные звенья малеинового ангидрида, более 25 предпочтительно полностью модифицированные звенья стирола и/или полностью модифицированные звенья малеинового ангидрида.

Если не указано иное, термин "частично модифицированный", использованный в настоящем документе, указывает на то, что производные СМА все еще содержат немодифицированные звенья мономера, например, немодифицированные звенья стирола 30 или немодифицированные звенья малеинового ангидрида. В отличие от этого, термин "полностью модифицированный" указывает на то, что любое мономерное звено, содержащееся в производном СМА, модифицировано, например, любое звено стирола или любое звено малеинового ангидрида. То же значение также относится и к более конкретным модификациям. В этом отношении термин "частично гидролизированные 35 звенья малеинового ангидрида", например, означает, что производное сополимера стирол-малеиновый ангидрид может еще включать звенья негидролизованного малеинового ангидрида, в то время как термин "полностью гидролизированные звенья малеинового ангидрида" означает, что все звенья малеинового ангидрида производного СМА находятся в гидролизованной форме.

40 Согласно одному варианту осуществления изобретения производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид выбирают из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, содержащих частично или полностью модифицированные звенья малеинового ангидрида, предпочтительно содержащие частично модифицированные звенья малеинового ангидрида и более предпочтительно содержащие полностью 45 модифицированные звенья малеинового ангидрида.

Согласно другому варианту осуществления изобретения производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид выбирают из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, получаемых сополимеризацией стирола и малеинового ангидрида с получением

сополимеров и дальнейшим подверганием названных сополимеров стадии модификации, названные производные, содержат частично или полностью модифицированные звенья малеинового ангидрида, предпочтительно содержат частично модифицированные звенья малеинового ангидрида и более предпочтительно содержат полностью

5 модифицированные звенья малеинового ангидрида.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения стадия модификации включает реакцию с гидроксидами металлов, предпочтительно гидроксидами щелочных металлов и более предпочтительно с гидроксидом натрия, гидроксидом калия и их смесями.

10 Таким образом, производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид могут быть выбраны из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, получаемых сополимеризацией стирола и малеинового ангидрида с получением сополимеров и последующим проведением стадии модификации данных сополимеров, включающей взаимодействие с гидроксидами металлов, причем указанные производные, содержат

15 частично или полностью модифицированные звенья малеинового ангидрида, предпочтительно содержат частично модифицированные звенья малеинового ангидрида, и более предпочтительно содержат полностью модифицированные звенья малеинового ангидрида.

Согласно другому варианту осуществления изобретения производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид выбирают из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, получаемых сополимеризацией стирола и малеинового ангидрида с получением сополимеров, и последующим проведением стадии модификации данных сополимеров, включающей реакцию с гидроксидами щелочных металлов, причем указанные производные содержат частично или полностью модифицированные звенья малеинового

20 ангидрида, предпочтительно содержат звенья частично модифицированного малеинового ангидрида и более предпочтительно содержат полностью модифицированные звенья малеинового ангидрида.

Согласно другому варианту осуществления изобретения производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид выбирают из сополимеров стирол-малеиновый ангидрида, получаемых сополимеризацией стирола и малеинового ангидрида с получением сополимеров, и последующее проведение стадии модификации данных сополимеров, включающей реакцию с гидроксидом натрия, гидроксидом калия и их смесями, причем указанные производные содержат частично или полностью модифицированные звенья малеинового ангидрида, предпочтительно содержат частично модифицированные

30 звенья малеинового ангидрида и более предпочтительно содержат полностью модифицированные звенья малеинового ангидрида.

Как описано выше, производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид могут представлять сополимеры стирол-малеиновый ангидрид, содержащие частично или полностью модифицированные звенья стирола и/или частично или полностью

40 модифицированные звенья малеинового ангидрида и предпочтительно указанные производные СМА могут представлять сополимеры стирол-малеиновый ангидрид, содержащие частично или полностью модифицированные звенья малеинового ангидрида. Термин "модифицированный", используемый в настоящем документе, означает, что полимер включает мономерные звенья, которые могут быть получены

45 на стадиях модификации, например, при образовании гидролизатов (например, гидролизированные звенья малеинового ангидрида), сложных эфиров (например, этерифицированных звеньев малеинового ангидрида), амидов (например, амидированных звеньев малеинового ангидрида) и имидов (например, имидированных

звеньев малеинового ангидрида).

В этом отношении, сополимеры стирол-малеиновый ангидрид, содержащие гидролизованные звенья малеинового ангидрида, например, могут включать

карбоксильные группы $[-C(=O)OH]$ и/или карбоксилатные группы $[-C(=O)O^-]$.

Соответственно сополимеры стирол-малеиновый ангидрид, содержащие этерифицированные звенья малеинового ангидрида, могут включать сложноэфирные группы $[-C(=O)OR]$, образованные на стадии модификации с использованием спиртов, таких как метанол, этанол и т.п., в то время как сополимеры стирол-малеиновый ангидрид, содержащие амидированные звенья малеинового ангидрида, могут включать амидные фрагменты $[-C(=O)NHR]$, образованные на стадии модификации с использованием аминов, таких как аммиак, первичные амины (например, метиламин, диметиламинопропиламин) и вторичные амины (например, диметиламин). Имидные фрагменты $[-C(=O)NHC(=O)-]$, которые содержатся в сополимерах стирол-малеиновый ангидрид, содержащих звенья имидизированного малеинового ангидрида, могут также быть результатом модификации с использованием аминов, таких как аммиак или первичные амины (например, метиламин, диметиламинопропиламин), но, однако, требуют реакции нуклеофильного замещения с одной аминогруппой на обеих карбонильных группах звеньев малеинового ангидрида.

В целом, модификация звеньев малеинового ангидрида - с химической точки зрения - может включать по меньшей мере одну модификацию по первой карбонильной группе и, в альтернативном случае, другое нуклеофильное замещение по второй карбонильной группе звена малеинового ангидрида. В частности, это относится к сополимерам стирол-малеиновый ангидрид, содержащим частично или полностью этерифицированные звенья малеинового ангидрида, а также сополимерам стирол-малеиновый ангидрид, содержащих частично или полностью амидированных звеньев малеинового ангидрида, которые, таким образом, могут включать звенья моно- и/или диэфирнов (т.е. "моноэтерифицированные" и/или "диэтерифицированные" звенья малеинового ангидрида), а также моно- и диамидные мономерные звенья (т.е. "моноамидированные" и/или "диамидированные" звенья малеинового ангидрида).

Если не указано иное, термины "этерифицированные звенья малеинового ангидрида" и "аамидированные звенья малеинового ангидрида" охватывает как моно-, так и димодифицированные звенья малеинового ангидрида.

Как уже было отмечено выше, имидированные сополимеры стирол-малеиновый ангидрид образованы замещением по обеим карбонильным группам звеньев малеинового ангидрида, что, в свою очередь, делает дальнейшее уточнение излишним. В случае гидролитических модификаций, например, на стадии модификации с использованием гидроксида металла, звено дикарбоновой кислоты или дикарбоксилата уже образуется после нуклеофильного замещения по первой карбонильной группе. Следовательно, термин "гидролизированный" подразумевает наличие двух карбоксильных групп $[-C(=O)OH]$ или $-C(=O)O^-$ или обеих, и не требует никакого определения, независимо от того, является ли группа малеинового ангидрида моногидролизованной или дигидролизованной.

Согласно одному варианту осуществления изобретения производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид выбирают из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, содержащих частично гидролизованные звенья малеинового ангидрида и предпочтительно содержащих полностью гидролизованные звенья малеинового ангидрида.

В соответствии с другим вариантом осуществления настоящего изобретения

производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид могут быть частично или полностью нейтрализованы моно- или двухвалентными катионами, выбранными из лития, натрия, калия, кальция, магния, аммония, иминия и их смесей, а это означает, что протоны, присутствующие в производных сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, могут быть частично или полностью замещены любым из вышеуказанных катионов. Указанная нейтрализация может быть достигнута, например, путем регулирования до определенного значения величины pH с использованием реагентов, таких как гидроксиды металлов (например, гидроксид натрия, гидроксид калия), амины (например, аммиак, полиэтиленмин) или имины. Типичные протоны, которые могут быть замещены, представляют те, которые содержатся в карбоновых кислотах $[-C(=O)OH]$, сульфокислотах $[-S(=O)_2OH]$ и/или имидах $[-C(=O)NHC(=O)-]$. Специалисты в данной области знают, как частично или полностью заместить протоны моно- или двухвалентными катионами, а также знают, как определить, является ли производное частично или полностью нейтрализованным.

Однако в тех случаях, когда производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид включают основные группы (например, амины), производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид также могут быть нейтрализованы добавлением C1-C10 карбоновых кислот (например, уксусной кислоты), минеральных кислот (например, соляной кислоты, фосфорной кислоты или серной кислоты), а также их смесей.

Соответственно, производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид могут быть выбраны из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, содержащих частично или полностью модифицированные звенья стирола и/или частично или полностью модифицированные звенья малеинового ангидрида, где указанные производные частично или полностью нейтрализованы моно- или двухвалентными катионами, выбранными из лития, натрия, калия, кальция, магния, аммония, иминия, а также их смесей.

Согласно другому варианту осуществления изобретения производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид выбирают из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, содержащих частично гидролизованные звенья малеинового ангидрида и предпочтительно содержащих полностью гидролизованные звенья малеинового ангидрида, где указанные производные частично или полностью нейтрализованы моно- или двухвалентными катионами, выбранными из лития, натрия, калия, кальция, магния, аммония, иминия и их смесей.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления настоящего изобретения производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид дополнительно включают частично или полностью модифицированные звенья стирола, предпочтительно частично или полностью модифицированные звенья стирола представляют полностью или частично сульфированные звенья стирола, более предпочтительно частично или полностью модифицированные звенья стирола представляют частично сульфированные звенья стирола, и наиболее предпочтительно частично или полностью модифицированные звенья стирола представляют полностью сульфированные звенья стирола.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид сополимеры выбирают из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, содержащих звенья малеинового ангидрида, которые частично или полностью гидролизованы, и/или звенья стирола, которые частично или полностью сульфированы, где указанные производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид частично или полностью нейтрализованы моно- или

двухвалентными катионами, выбранными из лития, натрия, калия, кальция, магния, аммония, иминия и их смесей.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид выбирают из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, содержащих звенья малеинового ангидрида, являющиеся частично гидролизованными, и/или звенья стирола, являющиеся частично или полностью сульфированными, где указанные производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид являются частично или полностью нейтрализованными моно- или двухвалентными катионами, выбранными из лития, натрия, калия, кальция, магния, аммония, иминия и их смесей.

В соответствии с другим предпочтительным вариантом осуществления изобретения производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид выбирают из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, содержащих звенья малеинового ангидрида, которые полностью гидролизованы, и/или звенья стирола, которые частично или полностью сульфированы, где указанные производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид являются полностью нейтрализованными моно- или двухвалентными катионами, выбранными из лития, натрия, калия, кальция, магния, аммония, иминия и их смесей.

Сополимеры стирол-малеиновый ангидрид, содержащие частично или полностью этерифицированные (моно- и/или диэтерифицированные) звенья малеинового ангидрида и/или частично или полностью амидированные (моно- и/или диамидированные) звенья малеинового ангидрида и/или частично или полностью имидированные звенья малеинового ангидрида, могут быть замещены линейными, разветвленными, алифатическими, циклическими, насыщенными и ненасыщенными органическими группами, предпочтительно названные органические группы содержат общее количество атомов углерода от C1 до C10, более предпочтительно от C1 до C5 и наиболее предпочтительно от C1 до C3.

Для целей настоящего изобретения по меньшей мере один диспергирующий агент (то есть как сополимеры стирол-малеиновый ангидрид, так и производные сополимеров стирол-малеиновый ангидрид), предусмотренный на стадии с), может иметь отношение мономерных звеньев (звенья стирола:звенья малеинового ангидрида, C:MA) от 1:2 до 5:1.

В соответствии с одним вариантом осуществления изобретения по меньшей мере один диспергирующий агент, предусмотренный на стадии с), имеет соотношение мономерных звеньев (C:MA) от 1:1 до 4:1, предпочтительно от 1:1 до 3:1 и более предпочтительно от 1:1 до 2:1.

Кроме того или альтернативно по меньшей мере один диспергирующий агент также может быть определен его молекулярной массой M_w , которая может находиться в интервале от 500 до 40000 г/моль.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения по меньшей мере один диспергирующий агент, предусмотренный на стадии с), имеет молекулярную массу M_w от 1000 до 40000 г/моль, предпочтительно от 1000 до 15000 г/моль, более предпочтительно от 2000 до 30000 г/моль и наиболее предпочтительно от 4000 до 8000 г/моль.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения по меньшей мере один диспергирующий агент, предусмотренный на стадии с), имеет молекулярную массу M_w от 1000 до 40000 г/моль и отношение мономерных звеньев (C:MA) от 1:1 до 4:1, предпочтительно от 1:1 до 3:1 и более предпочтительно от 1:1 до 2:1.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения по меньшей мере один диспергирующий агент, предусмотренный на стадии с), имеет молекулярную массу M_W от 1000 до 15000 г/моль и отношение мономерных звеньев (С:МА) от 1:1 до 4:1, предпочтительно от 1:1 до 3:1 и более предпочтительно от 1:1 до 2:1.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения по меньшей мере один диспергирующий агент, предусмотренный на стадии с), имеет молекулярную массу M_W от 2000 до 10000 г/моль и отношение мономерных звеньев (С:МА) от 1:1 до 4:1, предпочтительно от 1:1 до 3:1 и более предпочтительно от 1:1 до 2:1.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения по меньшей мере один диспергирующий агент, предусмотренный на стадии с), имеет молекулярную массу M_W от 4000 до 8000 г/моль и отношение мономерных звеньев (С:МА) от 1:1 до 4:1, предпочтительно от 1:1 до 3:1 и более предпочтительно от 1:1 до 2:1.

По меньшей мере измельчение может быть предусмотрено в неразбавленном виде или в виде водного раствора, где предпочтительным является водный раствор.

В соответствии с одним вариантом осуществления изобретения по меньшей мере один диспергирующий агент, предусмотренный на стадии с), используется в виде водного раствора, содержащего от 5,0 до 50,0 масс. %, предпочтительно от 10,0 до 45,0 масс. % и более предпочтительно от 20,0 до 40,0 масс. %, в расчете на общую массу раствора указанного по меньшей мере одного диспергирующего агента.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения названный водный раствор имеет значение рН в интервале от рН 4,0 до 12,0, предпочтительно от рН 6,0 до 11,0 и более предпочтительно от рН 7,5 до 10,5.

Количество по меньшей мере одного диспергирующего агента, предусмотренного на стадии с), может быть отрегулировано с учетом конкретных требований. Во многих случаях количество диспергирующего агента может быть рассчитано по сухой массе содержащего карбонат кальция материала, предусмотренного на стадии а). В соответствии с настоящим изобретением количество названного по меньшей мере одного диспергирующего агента, предусмотренного на стадии с), находится в интервале от 0,01 до 10,0 масс. %, в расчете на общую сухую массу содержащего карбонат кальция материала. Если специально не указано иное, то количество по меньшей мере одного диспергирующего агента следует понимать, как общее количество. В тех случаях, когда названный диспергирующий агент добавляют в виде одной порции, указанное количество, таким образом, относится к количеству названной одной порции.

Соответственно, в тех случаях, когда диспергирующий агент добавляют более чем за одну порцию, указанное количество, таким образом, относится к общему количеству названных порций.

Согласно одному варианту осуществления изобретения количество названного по меньшей мере одного диспергирующего агента, предусмотренного на стадии с), находится в интервале от 0,05 до 5,0 масс. %, предпочтительно от 0,1 до 3,0 масс. % и более предпочтительно от 0,15 до 2,0 масс. %, в расчете на общую сухую массу содержащего карбонат кальция материала.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения количество названного по меньшей мере одного диспергирующего агента, предусмотренного на стадии с), находится в интервале от 0,01 до 1,0 масс. %, предпочтительно от 0,05 до 0,75 масс. % и более предпочтительно от 0,1 до 0,5 масс. %, в расчете на общую сухую массу содержащего карбонат кальция материала.

Однако количество названного по меньшей мере одного диспергирующего агента

может быть также рассчитано по удельной поверхности содержащего карбонат кальция материала, предусмотренного на стадии а). В этом отношении, в одном варианте осуществления изобретения количество названного по меньшей мере одного диспергирующего агента, предусмотренного на стадии с), находится в интервале от 0,01 до 150,0 мг/м², предпочтительно от 0,1 до 100,0 мг/м² и наиболее предпочтительно от 0,2 до 50,0 мг/м², в расчете на удельную поверхность содержащего карбонат кальция материала, измеренную методом БЭТ по адсорбции азота.

Технологическая стадия d)

В соответствии со стадией d) способа по настоящему изобретению смесь, полученную при осуществлении контакта содержащего карбонат кальция материала, предусмотренного на стадии а), воды, предусмотренной на стадии b), и по меньшей мере одного диспергирующего агента, предусмотренного на стадии с), подвергают мокрому помолу по меньшей мере на одном помольном агрегате с получением минерального наполнителя влажного помола.

Аналогичным образом, смесь, полученную осуществлением контакта по меньшей мере одного диспергирующего агента, предусмотренного на стадии с), воды, предусмотренной на стадии b), и содержащего карбонат кальция материала, предусмотренного на стадии а), подвергают мокрому помолу по меньшей мере в одном помольном агрегате с получением минерального наполнителя мокрого помола.

Термин "мокрый помол" в контексте способа по настоящему изобретению относится к измельчению (например, в шаровой мельнице, мельнице полусамоизмельчения или мельнице самоизмельчения) твердого материала (например, минерального происхождения) в присутствии воды, означающего, что названный материал находится в форме водной суспензии или шлама.

Для целей настоящего изобретения может быть использована любая подходящая мельница, известная в данной области техники. Однако названный по меньшей мере один помольный агрегат предпочтительно представляет собой шаровую мельницу. Следует отметить, что стадию d) осуществляют с использованием по меньшей мере одного помольного агрегата, то есть, также можно использовать ряд помольных агрегатов, которые могут, например, быть выбраны из шаровых мельниц, мельниц полусамоизмельчения или мельниц самоизмельчения.

Количество воды, содержащейся в смеси, подвергаемой помолу, может быть выражено общим содержанием влаги, которое рассчитано на общую массу названной смеси. Как правило, процессы мокрого помола осуществляют с использованием смесей, имеющих общее содержание влаги в пределах от 10,0 до 90,0 масс. %, в расчете на общую массу названной смеси.

Способ по настоящему изобретению характеризуется тем, что стадию помола осуществляют при высоком содержании твердых веществ, т.е. при низком общем содержании влаги, например, при общем содержании влаги в пределах от 15,0 до 50,0 масс. %, в расчете на общую массу названной смеси.

Согласно одному варианту осуществления изобретения общее содержание влаги в смеси стадии d) находится в интервале от 18,0 до 35,0 масс. %, предпочтительно от 20,0 до 28,0 масс. % и более предпочтительно от 22,0 до 25,0 масс. %, в расчете на общую массу смеси.

Содержащий карбонат кальция материал, предусмотренный на стадии а), и/или вода, предусмотренная на стадии b), могут вступать в реакции с названным по меньшей мере одним диспергирующим агентом, предусмотренным на стадии с). Названное взаимодействие может происходить сразу же после того, как осуществился контакт

друг с другом по меньшей мере двух компонентов, предусмотренных на стадиях а)-с). Предпочтительно упомянутые реакции могут протекать после осуществления контакта содержащего карбонат кальция материала с названным по меньшей мере одним диспергирующим агентом.

- 5 Названный продукт(ы) реакции может содержаться в смеси стадии d), но также может содержаться на любой из последующих технологических стадий. Данный продукт(ы) реакции может образоваться на поверхности содержащего карбонат кальция материала, что может привести к связыванию одного или более продукта(ов) реакции с
10 (ы) реакции может также содержаться в смеси, не будучи связанным с каким-либо другим компонентом, содержащимся в названной смеси стадии d), или на любой из последующих технологических стадий.

Поэтому в одном варианте осуществления способа по настоящему изобретению смесь со стадии с) может быть получена осуществлением контакта

- 15 i) содержащего карбонат кальция материал, предусмотренного на стадии а), с
ii) водой, предусмотренной на стадии b), и с
iii) по меньшей мере одним диспергирующим агентом, предусмотренным на стадии с) в любом порядке,

- где по меньшей мере часть одного или более компонентов может содержаться в
20 названной смеси в виде одного или нескольких продуктов реакции, образующихся при реакции содержащего карбонат кальция материала, предусмотренного на стадии а), и/или воды, предусмотренной на стадии b), с названным по меньшей мере одним диспергирующим агентом, предусмотренным на стадии с).

- В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения названная смесь со
25 стадии с) включает одну или несколько солей лития, натрия, калия, стронция, кальция, магния и/или алюминия по меньшей мере одного диспергирующего агента, предусмотренного на стадии b).

- В соответствии со стадией d) способа по настоящему изобретению, смесь, полученную при контакте содержащего карбонат кальция материала, воды и по меньшей мере
30 одного диспергирующего агента, подвергают мокрому помолу по меньшей мере в одном помольном агрегате с получением минерального наполнителя мокрого помола.

- В этом отношении, можно получить смесь, подлежащую размолу на стадии d) способа по настоящему изобретению, путем осуществления контакта друг с другом компонентов, предусмотренных на стадиях а) -с), в любом порядке, до или в ходе стадии измельчения
35 d). Кроме того, можно также получить названную смесь осуществлением контакта компонентов друг с другом в одном или нескольких частях до или в ходе измельчения.

- В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения смесь для стадии помола d) получают перед названной стадией помола осуществлением одновременного контакта содержащего карбонат кальция материала, предусмотренного на стадии а),
40 с водой, предусмотренной на стадии b), и с по меньшей мере одним диспергирующим агентом, предусмотренным на стадии с).

- В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения смесь стадии измельчения d) получают перед названной стадией помола осуществлением одновременного контакта содержащего карбонат кальция материала, предусмотренного
45 на стадии а), с водой, предусмотренной на стадии b), и с первой частью по меньшей мере одного диспергирующего агента, предусмотренного на стадии с), где вторую часть по меньшей мере одного диспергирующего агента добавляют в ходе стадии измельчения d).

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения смесь стадии помола d) получают сначала осуществлением контакта содержащего карбонат кальция материала, предусмотренного на стадии а), с по меньшей мере одним диспергирующим агентом, предусмотренным на стадии с), где названную воду, предусмотренную на стадии b), добавляют одной или несколькими порциями до или в ходе названной стадии помола.

В этом отношении смесь стадии помола d) также может быть получена осуществлением контакта сухого молотого минерального наполнителя, включающего содержащий карбонат кальция материал, и по меньшей мере одного из диспергирующих агентов, как описано в настоящем документе выше по тексту, с названной водой, предусмотренной на стадии b).

Авторами изобретения установлено, что стадию помола d) предпочтительно проводить при повышенных температурах. Для целей осуществления способа по настоящему изобретению особенно подходящей является температурный интервал от 60°C до 150°C, в частности, подходит.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения температура на стадии d) находится в интервале от 65°C до 125°C, предпочтительно от 70°C до 115°C и более предпочтительно от 75°C до 105°C.

Технологическая стадия d) включает мокрый помол содержащего карбонат кальция материала в смеси, полученной осуществлением контакта воды с по меньшей мере одним диспергирующим агентом, и с по меньшей мере одним содержащим карбонат кальция материалом, в по меньшей мере одном помольном агрегате с получением минерального наполнителя мокрого помола.

В одном варианте осуществления изобретения минеральный наполнитель мокрого помола, полученный после стадии помола d), имеет средневзвешенный срединный диаметр частиц d_{50} в пределах от 0,1 до 8,0 мкм, предпочтительно от 0,2 до 5,0 мкм и более предпочтительно от 0,4 до 3,0 мкм.

Технологическая стадия e)

Минеральный наполнитель мокрого помола, полученный на технологической стадии d), необязательно может быть подвергнут стадии сортировки.

Поэтому, в одном варианте осуществления изобретения способ по настоящему изобретению включает следующие стадии:

а) обеспечение содержащего карбонат кальция материала;

б) обеспечение воды;

с) обеспечение по меньшей мере одного диспергирующего агента;

д) мокрый помол содержащего карбонат кальция материала в смеси, полученной осуществлением контакта

i) содержащего карбонат кальция материала, предусмотренного на стадии а), с

ii) водой, предусмотренной на стадии b), и

iii) по меньшей мере одним диспергирующим агентом, предусмотренным на стадии с),

в любом порядке, в по меньшей мере одном помольном агрегате с получением минерального наполнителя мокрого помола;

е) сортировка минерального наполнителя мокрого помола со стадии d) с получением грубой фракции и мелкой фракции, где грубую фракцию удаляют или подвергают стадии мокрого помола d), а мелкая фракция представляет собой тонкоизмельченный минеральный наполнитель;

ф) сушка минерального наполнителя мокрого помола, полученного на стадии d), и/

или тонкого минерального наполнителя со стадии е) с получением высушенного минерального наполнителя, имеющего общее содержание влаги меньше или равное 1,0 масс. %, в расчете на общую массу названного высушенного минерального наполнителя; и

- 5 г) обработка высушенного минерального наполнителя, полученного на стадии f), гидрофобизирующим агентом с получением поверхностно-модифицированного продукта, имеющего модифицированный слой по меньшей мере на части поверхности названного продукта;

где общее содержание влаги в смеси со стадии d) находится в интервале от 15,0 до 10 50,0 масс. %, в расчете на общую массу названной смеси;

количество по меньшей мере одного диспергирующего агента, предусмотренного на стадии с), находится в интервале от 0,01 до 10,0 масс. %, в расчете на общую сухую массу содержащего карбонат кальция материала;

температура на стадии d) находится в интервале от 60°C до 150°C; и

- 15 по меньшей мере один диспергирующий агент выбран из группы, состоящей из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид и производных сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, причем названные производные выбирают из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, содержащих частично или полностью гидролизированные звенья maleinového ангидрида, где названный диспергирующий агент имеет отношение 20 мономерных звеньев (звенья стирола:звенья maleinového ангидрида, C:MA) от 1:2 до 5:1 и молекулярную массу Mw от 500 до 40000 г/моль.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения способ по настоящему изобретению для получения товарного минерального наполнителя включает следующие стадии:

- 25 а) обеспечение содержащего карбонат кальция материала;
 б) обеспечение воды;
 с) обеспечение по меньшей мере одного диспергирующего агента;
 д) мокрый помол содержащего карбонат кальция материала в виде смеси, полученной осуществлением контакта
 30 i) содержащего карбонат кальция материала, предусмотренного на стадии а), с
 ii) водой, предусмотренной на стадии б), и с
 iii) по меньшей мере одним диспергирующим агентом, предусмотренным на стадии с),

в любом порядке, в по меньшей мере одном помольном агрегате с получением 35 минерального наполнителя мокрого помола;

е) сушка минерального наполнителя мокрого помола со стадии d) с получением высушенного минерального наполнителя, имеющего общее содержание влаги меньше или равное 1,0 масс. %, в расчете на общую массу названного высушенного минерального наполнителя; и

- 40 f) обработка высушенного минерального наполнителя, полученного на стадии е), гидрофобизирующим агентом с получением поверхностно-модифицированного продукта, имеющего модифицированный слой по меньшей мере на части поверхности названного продукта;

где общее содержание влаги в смеси стадии d) находится в интервале от 15,0 до 50,0 45 масс. %, в расчете на общую массу названной смеси;

количество по меньшей мере одного диспергирующего агента, предусмотренного на стадии с), находится в интервале от 0,01 до 10,0 масс. %, в расчете на общую сухую массу содержащего карбонат кальция материала;

температура на стадии d) находится в интервале от 60°C до 150°C; и по меньшей мере один диспергирующий агент выбран из группы, состоящей из сополимеров стирол-малеиновый ангидрид и производных сополимеров стирол-малеиновый ангидрид, причем указанные производные выбирают из сополимеров стирол-малеиновый ангидрида, содержащих частично или полностью гидролизованные звенья maleinического ангидрида, где названный диспергирующий агент имеет отношение мономерных звеньев (звенья стирола:звенья maleinического ангидрида, C:MA) составляет от 1:2 до 5:1 и молекулярную массу M_w от 500 до 40000 г/моль.

На упомянутой выше необязательной стадии сортировки минеральный наполнитель мокрого помола стадии d) может быть разделен по меньшей мере на две фракции, то есть, на грубую фракцию и тонкую фракцию.

Стадия сортировки, в целом, служит для разделения исходной фракции, имеющей определенный размер частиц, на грубую фракцию и тонкую фракцию, каждая из которых имеет различные размеры частиц. Как правило, грубая фракция имеет значение d_{50} больше, чем у исходной фракции, в то время как тонкая фракция имеет значение d_{50} , меньше, чем у исходной фракции. Для данной цели могут быть использованы просеивающие устройства, а также устройств гравитационного типа, такие как центрифуги или циклоны (например, гидроциклоны), и любая комбинация указанных выше устройств.

В соответствии с одним из вариантов осуществления изобретения минеральный наполнитель мокрого помола стадии d) разделяют с использованием гидроциклона.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения тонкий минеральный наполнитель, полученный на стадии сортировки e), имеет средневзвешенный срединный размер d_{50} частиц в интервале от 0,05 до 6,0 мкм, предпочтительно от 0,1 до 4,0 мкм, более предпочтительно от 0,2 до 2,5 мкм.

Как уже рассмотрено выше, минеральный наполнитель мокрого помола стадии d) разделяют на стадии e) с получением грубой фракции и тонкой фракции, где грубую фракцию удаляют или подвергают обработке на стадии мокрого помола d), а тонкая фракция представляет тонкоизмельченный минеральный наполнитель, который может быть использован на следующих технологических стадиях.

Чтобы также использовать грубую фракцию, полученную на стадии сортировки e), названный грубый материал может быть использован повторно. Поэтому, в одном варианте осуществления изобретения грубую фракцию стадии e) подвергают обработке на стадии d) мокрого помола.

Технологическая стадия f)

Способ по настоящему изобретению дополнительно включает стадию сушки f). На названной стадии сушки минеральный наполнитель мокрого помола, полученный на стадии d), сушат с получением высушенного минерального наполнителя. В тех случаях, когда способ по настоящему изобретению также включает необязательную стадию сортировки e), то тонкоизмельченный минеральный наполнитель (т.е. тонкая фракция) высушивают. В последнем случае также возможно сушить смесь как минерального наполнителя мокрого помола, полученную на стадии d), так и тонкоизмельченный минеральный наполнитель со стадии e).

В целом, стадия сушки в соответствии со способом по настоящему изобретению может быть осуществлена любым методом сушки, известным специалистам в данной области.

Согласно одному варианту осуществления изобретения сушка стадии f) представляет

собой стадию распылительной сушки, предпочтительно названную стадию распылительной сушки проводят при температуре в башне в интервале от 90°C до 130°C и предпочтительно от 100°C до 120°C.

С помощью стадии сушки f) получают высушенный минеральный наполнитель, имеющий низкое общее содержание влаги, которое составляет меньше или равно 1,0 масс. %, в расчете на общую массу высушенного минерального наполнителя.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения высушенный минеральный наполнитель со стадии f) имеет общее содержание влаги меньше или равное 0,5 масс. % и предпочтительно меньше или равное 0,2 масс. %, в расчете на общую массу высушенного минерального наполнителя.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения высушенный минеральный наполнитель со стадии f) имеет общее содержание влаги между 0,01 и 0,15 масс. %, предпочтительно между 0,02 и 0,10 масс. %, и более предпочтительно между 0,03 и 0,07 масс. %, в расчете на общую массу названного высушенного минерального наполнителя.

Технологическая стадия g)

Способ по настоящему изобретению для производства товарного минерального наполнителя дополнительно включает стадию g) обработки высушенного минерального наполнителя, полученного на стадии сушки f) по меньшей мере одним гидрофобизирующим агентом (называемой также "стадией модификации") с получением конечного продукта, т.е. товарного минерального наполнителя. С помощью названной стадии обработки, формируется модифицированный слой по меньшей мере на части поверхности полученного товарного минерального наполнителя.

Гидрофобизирующим агентом, используемым на стадии обработки g), может быть любой агент, известный специалистом в данной области, который способен образовывать гидрофобный модифицированный слой по меньшей мере на части поверхности товарного минерального наполнителя.

В одном варианте осуществления изобретения гидрофобизирующий агент со стадии g) выбирают из группы, состоящей из жирных кислот, содержащих от 6 до 24 атомов углерода в цепи, монозамещенных сукциновых ангидридов, сложных алкиловых эфиров фосфорной кислоты, полигидросилоксана, полидиметилсилоксана и их смесей.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения гидрофобизирующий агент стадии g) представляет собой жирную кислоту, содержащую от 6 до 24 атомов углерода в цепи, предпочтительно выбранную из группы, состоящей из стеариновой кислоты, бегеновой кислоты, пальмитиновой кислоты, изостеариновой кислоты, монтановой кислоты, каприновой кислоты, лауриновой кислоты, миристиновой кислоты, их солей и их смесей, и более предпочтительно представляет собой стеариновую кислоту и/или ее соль.

В соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения гидрофобизирующий агент стадии g) представляет собой смесь, содержащую стеариновую кислоту и пальмитиновую кислоту.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения гидрофобизирующий агент стадии g) представляет собой алкенил янтарный ангидрид.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения гидрофобизирующий агент стадии g) представляет собой сложный алкиловый эфир фосфорной кислоты.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения гидрофобизирующий агент стадии g) выбирают из полигидросилоксана,

полидиметилсилоксана и их смесей.

В некоторых вариантах осуществления изобретения в способе по настоящему изобретению температура на стадии обработки g) лежит в интервале от 70°C до 140°C, предпочтительно от 75°C до 130°C и более предпочтительно от 80°C до 125°C.

5 В некоторых случаях, стадия обработки может быть осуществлена непосредственно в конце стадии сушки. В одном из вариантов осуществления изобретения стадию сушки f), таким образом, осуществляют в сушильном блоке, включающем сушильную камеру, и осуществляют контакт гидрофобизирующего агента со стадии g) с высушенным минеральным наполнителем прямой инъекцией названного агента в сушильную камеру.

10 Кроме того, конечный товарный минеральный наполнитель, полученный после стадии обработки g), имеет низкое общее содержание влаги.

Таким образом, в соответствии с одним вариантом осуществления изобретения названный товарный минеральный наполнитель имеет общее содержание влаги меньше или равное 1,0 масс. %, предпочтительно меньше или равное 0,5 масс. % и более
15 предпочтительно меньше или равное 0,2 масс. %, в расчете на общую массу названного продукта.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения товарный минеральный наполнитель имеет общее содержание влаги между 0,01 и 0,15 масс. %, предпочтительно между 0,02 и 0,10 масс. % и более предпочтительно между 0,03 и 0,07
20 масс. %, в расчете на общую массу названного продукта.

Товарный минеральный наполнитель

Авторы настоящего изобретения неожиданно обнаружили, что в соответствии со способом по настоящему изобретению, товарный минеральный наполнитель может быть получен способом мокрого помола даже при высоком содержании твердых
25 веществ, где способность к влагопоглощению конечного продукта является низкой по сравнению с обычными методами переработки при высоком содержании твердых веществ.

Как уже описано выше, способность к влагопоглощению материала относится к количеству влаги, поглощенной на поверхности названного материала и выражается
30 в мг влаги/г, адсорбированной на образце при воздействии атмосферы с определенной относительной влажностью.

В этом отношении товарный минеральный наполнитель по настоящему изобретению может иметь способность к влагопоглощению меньше или равную 3,0 мг/г, предпочтительно меньше или равную 2,5 мг/г и наиболее предпочтительно меньше или
35 равную до 2,0 мг/г.

В другом варианте осуществления изобретения товарный минеральный наполнитель имеет способность к влагопоглощению меньше или равную 1,5 мг/г, предпочтительно меньше или равную 1,0 мг/г, более предпочтительно меньше или равную 0,8 мг/г и наиболее предпочтительно меньше или равную 0,6 мг/г.

40 В другом варианте осуществления изобретения товарный минеральный наполнитель имеет способность к влагопоглощению от 0,1 до 1,5 мг/г, предпочтительно от 0,2 до 0,8 мг/г и наиболее предпочтительно от 0,2 до 0,6 мг/г.

В некоторых частных случаях, как, например, в случае товарного минерального наполнителя с высокой удельной поверхностью способность к влагопоглощению
45 соответствующим образом определяют по удельной поверхности названного продукта (называемую приведенной способностью к влагопоглощению).

В соответствии с одним вариантом осуществления изобретения названный товарный минеральный наполнитель имеет приведенную способность к влагопоглощению меньше

чем или равную $0,18 \text{ мг/м}^2$, предпочтительно меньше или равную $0,17 \text{ мг/м}^2$, более предпочтительно меньше или равную $0,16 \text{ мг/м}^2$ и наиболее предпочтительно меньше или равную $0,15 \text{ мг/м}^2$, в расчете по удельной поверхности названного продукта, измеренной методом БЭТ по адсорбции азота.

В соответствии с одним вариантом осуществления изобретения названный товарный минеральный наполнитель имеет приведенную способность к влагопоглощению от $0,10$ до $0,18 \text{ мг/м}^2$, предпочтительно от $0,11$ до $0,17 \text{ мг/м}^2$ и наиболее предпочтительно от $0,12$ до $0,16 \text{ мг/м}^2$, в расчете по удельной поверхности названного продукта, измеренной методом БЭТ по адсорбции азота.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения названный товарный минеральный наполнитель имеет удельную поверхность в интервале от $0,1$ до $20,0 \text{ м}^2/\text{г}$ и более предпочтительно от $3,0$ до $14,0 \text{ м}^2/\text{г}$, измеренную методом БЭТ по адсорбции азота.

С помощью способа по настоящему изобретению может быть достигнуто низкое содержание летучих веществ и, в частности, общий объем, в частности, высокая температура начала выделения летучих веществ.

В одном варианте осуществления изобретения товарный минеральный наполнитель по настоящему изобретению может иметь температуру начала выделения летучих веществ по меньшей мере или равную 200°C , предпочтительно по меньшей мере или равную 230°C и более предпочтительно по меньшей мере или равную 250°C .

Товарный минеральный наполнитель по изобретению может быть использован в полимерных композициях, в производстве бумаги, бумажных покрытиях, сельском хозяйстве, красках, клеях, герметиках, в строительстве и/или косметических средствах, предпочтительно названный товарный минеральный наполнитель используют в полимерных композициях.

Так как товарный минеральный наполнитель имеет низкую способность к влагопоглощению, он может быть успешно использован в покрытиях для бумаги с целью регулирования печатных свойств на бумаге с покрытием. Кроме того, товарный минеральный наполнитель также может быть использован в красках для наружного применения и красках для ванных комнат, что может привести к снижению роста плесени на поверхностях, подлежащих обработке такими красками.

Использование товарного минерального наполнителя по настоящему изобретению в качестве наполнителя в полимерных продуктах может также иметь особое преимущество. Например, названный наполнитель может быть использован в термопластичных полимерах, таких как поливинилхлорид, полиолефины и полистирол, которые могут позволить повышенное содержание наполнителя по сравнению с обычными содержащими карбонат кальция наполнителями.

Кроме того, товарный минеральный наполнитель также может быть использован в полимерных покрытиях, которые могут быть нанесены на поверхность полимерных изделий, таких как фольга, с целью повышения гидрофобности (например, отраженной увеличенным углом контакта, измеренным по воде) названной поверхности.

В соответствии с одним вариантом осуществления изобретения товарный минеральный наполнитель используют в полимерных композициях, где указанная полимерная композиция включает

- а) по меньшей мере одну полимерную смолу; и
- б) от $0,1$ до $90,0$ масс. %, предпочтительно от $1,0$ до $85,0$ масс. %, и более

предпочтительно от 2,0 до 45,0 масс. %, в расчете на общую массу названной полимерной композиции, товарного минерального наполнителя, получаемого способом по настоящему изобретению.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения названная по меньшей мере одна полимерная смола представляет термопластичную смолу и предпочтительно представляет полиолефин, поливинилхлорид или полистирол.

В соответствии с другим вариантом осуществления изобретения названная по меньшей мере одна полимерная смола представляет полиолефин и предпочтительно полиэтилен или полипропилен.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения названная по меньшей мере одна полимерная смола представляет поливинилхлорид.

В соответствии с еще одним вариантом осуществления изобретения названная по меньшей мере одна полимерная смола представляет полистирол.

Полимерная композиция по настоящему изобретению может быть использована в ряде процессов, включая изготовление пленок с раздувом, листов или труб, в таких процессах, как экструзия труб, профилей, кабелей, волокон или тому подобное, и в компрессионном формовании, литье под давлением, термоформовании, выдувном формовании, ротационном формовании и т.д.

В этом отношении, названная полимерная композиция может быть непосредственно использована в производстве полимерных изделий. Таким образом, в одном варианте осуществления настоящего изобретения полимерная композиция включает товарный минеральный наполнитель в количестве от 1 до 50 масс. %, предпочтительно от 5 до 45 масс. % и наиболее предпочтительно от 10 до 40 масс. %, в расчете на общую массу полимерной композиции.

В альтернативном варианте осуществления изобретения полимерная композиция может быть использована в качестве маточной смеси.

Термин "маточная смесь" относится к композиции, имеющей концентрацию минерального наполнителя, которая выше, чем концентрация в полимерной композиции, используемой для получения конечного продукта применения. То есть, маточную смесь дополнительно разбавляют таким образом, чтобы получить полимерную композицию, который пригодна для получения продукта конечного назначения.

Например, полимерная композиция по настоящему изобретению, пригодная для использования в качестве маточной смеси, включает товарный минеральный наполнитель в количестве от 50 до 95 масс. %, предпочтительно от 60 до 95 масс. % и более предпочтительно от 70 до 95 масс. %, в расчете на общую массу полимерной композиции.

Примеры

Объем притязаний изобретения и существо настоящего изобретения могут быть лучше поняты на основе следующих примеров, которые предназначены для иллюстрации вариантов осуществления настоящего изобретения. Однако их не следует рассматривать как ограничивающие объем притязаний формулы изобретения никоим образом.

Среднемассовая молекулярная масса M_w

Среднемассовую молекулярную массу M_w , как использовано в настоящем документе, можно определить методом ГПХ (SEC) следующим образом:

Образец, соответствующий 90 мг сухого полимера, помещают в 10 мл колбу и добавляют по меньшей мере 1 мл 5 М водного раствора NaOH, пока значение pH не изменится не более чем на 0,3 единицы pH в течение 48 часов. Подвижную фазу с дополнительно 0,04 масс. % диметилформамида вводят до тех пор, пока общая масса

не достигнет 10 г. Состав подвижной фазы при pH 9 является следующим: 0,05 М раствор NaHCO_3 , 0,1 М NaNO_3 , 0,02 М триэтаноламина, 0,03 масс. % NaN_3 .

Оборудование SEC, состоящее из изократного насоса типа Waters™ 515, скорость потока которого установлена на 0,8 мл/мин, устройства смены образца Waters™ 717+, печи, содержащей предколоночную предохранительную колонку типа Ultrahydrogel Waters™, которая имеет 6 см в длину и внутренний диаметр 40 мм, с последующей линейной колонкой типа Ultrahydrogel Waters™, которая составляет 30 см в длину и имеет внутренний диаметр 7,8 мм.

Детекция осуществляется с помощью дифференциального рефрактометра Waters™ 410. Печь нагревают до температуры 60°C и рефрактометр нагревают до температуры 45°C.

SEC калибруют по ряду стандартов из полиакрилата натрия, поставляемых Polymer Standard Service, имеющих максимальную молекулярную массу между 2000 и $1 \cdot 10^6$ г/моль и показатель полидисперсности в интервале между 1,4 и 1,7, и далее по полиакрилату натрия со среднемассовой молекулярной массой 5600 г/моль и показателем полидисперсности, равным 2,4.

Калибровочная кривая является линейного типа и учитывает поправки, полученные с использованием маркера скорости потока (диметилформамида).

Измерение содержания летучих веществ

Для целей настоящей заявки, «общее содержание летучих», связанное с минеральными наполнителями и выделяющееся в интервале температур от 25°C до 350°C, характеризуется % потери массы образца минерального наполнителя в температурном интервале в соответствии с термогравиметрической (ТГА) кривой.

ТГА аналитические методы дают информацию о потерях массы и температуре начала выделения летучих соединений с большой точностью. Данные методы хорошо известны специалистам в данной области и описаны, например, в «Принципы инструментального анализа», 5-е издание, Скоог Вскрик Нимен, 1998, глава 31, стр. 798-800 ("Principles of Instrumental analysis", 5th edition, Skoog Holler Nieman, 1998, chapter 31, pp. 798-800). В настоящем изобретении термогравиметрический анализ (ТГА) выполняют с использованием анализатора Mettler Toledo TGA 851 на основе образца массой 500 ± 50 мг и температур сканирования от 25°C до 350°C со скоростью 20°C/мин в потоке воздуха 70 мл/мин.

«Температура начала выделения летучих веществ» может быть определена следующим образом, путем анализа кривой ТГА: получают первую производную кривой ТГА и определяют точки перегиба на ней между 150°C и 350°C. Среди данных точек перегиба, имеющих величину тангенса угле наклона больше 45 ° относительно горизонтальной линии, определяют одну, имеющую самую низкую соответствующую температуру выше 200°C. Температура, связанная с данной самой низкой точкой перегиба на кривой первой производной, является «температурой начала выделения летучих соединений».

Распределение частиц по размерам

Для целей настоящей заявки размеры частиц, составляющие меньше 100 мкм, средневзвешенный срединный размер частиц d_{50} и дополнительные гранулометрические характеристики, определяют на основе измерений, выполненных с использованием прибора Sedigraph™ 5100 от Micromeritics Instrument Corporation. Метод измерения и прибор известны специалистам в данной области и обычно используются для определения размера частиц наполнителей и пигментов. Измерение проводят в водном

растворе 0,1 масс. % $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Образцы диспергируют на высокоскоростной мешалке и с использованием ультразвука. В случае поверхностно модифицированных продуктов, добавляют дополнительные 0,5 г поверхностно-активного вещества (Photo-Flo 200® от Kodak) к 50 мл раствора 0,1 масс. % $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ перед диспергированием поверхностно модифицированного образца карбоната.

В случае, когда размер частиц составляет больше 100 мкм, используют фракционное просеивание для определения гранулометрических характеристик.

Удельная поверхность материала по БЭТ

В настоящем документе удельная поверхность (в $\text{м}^2/\text{г}$) минерального наполнителя определяется с использованием метода БЭТ (с использованием азота в качестве адсорбирующего газа), который хорошо известен специалистам в данной области (ISO 9277:1995). Общая площадь поверхности (в м^2) минерального наполнителя может быть получена путем умножения удельной поверхности (в $\text{м}^2/\text{г}$) на массу (в г) минерального наполнителя.

Способность к влагопоглощению

Способность к влагопоглощению

Способность к влагопоглощению материала, о котором говорится в настоящем документе, определяется в мг влаги/г после выдерживания в атмосфере с относительной влажностью 10 и 85%, соответственно, в течение 2,5 часов при температуре $+23^\circ\text{C}$ ($\pm 2^\circ\text{C}$). Для этой цели образец сначала выдерживают при атмосфере с относительной влажностью 10% в течение 2,5 ч, а затем атмосферу изменяют на атмосферу с 85% относительной влажностью, при которой образец выдерживают еще в течение 2,5 часов. Увеличение массы между 10 и 85% относительной влажности затем используется для расчета способности к влагопоглощению в мг влаги/г образца.

Способность к влагопоглощению в мг/г, деленная на удельную поверхность в м^2 (по методу БЭТ), соответствует "приведенной способности к влагопоглощению", выраженной в $\text{мг}/\text{м}^2$ образца.

Общее содержание влаги

Общее содержание влаги, как использовано в настоящем документе, измеряют в соответствии с методом кулонометрического титрования Карла Фишера, десорбцией влаги в термостате при температуре 220°C в течение 10 мин и передачей ее непрерывно в кулонометр KF (Mettler Toledo кулонометрический КФ титратор С30, в сочетании с термостатом DO 0337 от Mettler) с использованием сухого азота при 100 мл/мин в течение 10 мин. Строят калибровочную кривую с использованием воды и учитывают холостой поток азота в течение 10 мин без образца.

Материалы

• Диспергирующий агент А

Cray Valley SMA 1000HNa=водный раствор гидролизованного сополимера стирол-малеиновый ангидрид, 100% нейтрализованного натрия, коммерчески доступный от Cray Valley LLC, США; прибл. молекулярная масса $M_w=5000$ г/моль; отношение мономерных звеньев (С:МА)=1:1; содержание диспергирующего агента 37,5 масс. %; рН 8,5.

• Диспергирующий агент В

Cray Valley SMA 2000HNa=водный раствор гидролизованного сополимера стирол-малеиновый ангидрид, 100% нейтрализованного натрия, коммерчески доступный от Cray Valley LLC, США; прибл. молекулярная масса $M_w=7500$ г/моль; отношение

мономерных звеньев (С:МА)=2:1; содержание диспергирующего агента 37,5 масс. %; рН 8,5.

• Диспергирующий агент С

Cray Valley SMA 3000HNa=водный раствор гидролизованного сополимера стирол-малеиновый ангидрид, 100% нейтрализованного натрия, коммерчески доступный от Cray Valley LLC, США; прибл. молекулярная масса $M_W=9500$ г/моль; отношение мономерных звеньев (С:МА)=3:1; содержание диспергирующего агента 34,8 масс. %; рН 8,6.

• Диспергирующий агент D

Полиакрилатный диспергирующий агент, 50 моль.% нейтрализованного натрия и 50 моль. % нейтрализованного магния; прибл. молекулярная масса $M_W=5500$ г/моль; 38 масс. % водный раствор; рН 8.

Пример 1

Водную суспензию карбоната кальция (мрамор; $d_{50}=10$ мкм, 21% <2 мкм) получали при общем содержании влаги 60 масс. %. Суспензию подвергали мокрому помолу при температуре 30°C без диспергирующего агента в 200 л вертикальной шаровой мельнице до конечного распределения частиц по размерам, как указано ниже по тексту в Таблице 1.

Минеральный наполнитель мокрого помола подвергали распылительной сушке с использованием распылительной сушилки Niro (GEA Process Engineering A/S, Søborg, Дания) при температуре в башне 125°C. Свойства полученного высушенного минерального наполнителя приведены в таблице 2 ниже по тексту.

Затем высушенный минеральный наполнитель подвергали поверхностной модификации в смесителе Lödige. До начала обработки порошок предварительно нагревали до 60°C, а затем покрывали 1,0 масс. % смесью 1:1 стеариновая кислота/пальмитиновая кислота. Карбонат и жирные кислоты смешивали в течение 7 мин при использовании основного смесителя и смесителя высокого сдвига. По истечении данного периода температура достигала 90°C. После этого смеситель высокого сдвига выключали, и смесь оставляли охлаждаться до 50°C при использовании только основного смесителя. Свойства полученного товарного минерального наполнителя представлены в Таблице 3 ниже по тексту.

Пример 2

Использовали методику, идентичную той, что в примере 1, где добавляли 0,15 масс. % диспергирующего агента D в ходе приготовления суспензии (содержание влаги 28%) и перед мокрым помолом при 76°C.

Пример 3

Использовали методику, идентичную той, что в примере 1, где добавляли 0,15 масс. % диспергирующего агента A в ходе приготовления суспензии (содержание влаги 28%) и перед мокрым помолом при 60°C. Затем на стадии мокрого помола добавляли дополнительно 0,05 масс. % диспергирующего агента A.

Пример 4

Использовали методику, идентичную той, что в примере 1, где добавляли 0,15 масс. % диспергирующего агента B в ходе приготовления суспензии (содержание влаги 28%) и перед мокрым помолом при 60°C. Затем на стадии мокрого помола добавляли дополнительно 0,1 масс. % диспергирующего агента B.

Пример 5

Использовали методику, идентичную той, что в примере 1, где добавляли 0,15 масс.

% диспергирующего агента С в ходе приготовления суспензии (содержание влаги 28%) и перед мокрым помолом при 60°C. Затем на стадии мокрого помола добавляли дополнительно 0,17 масс. % диспергирующего агента С.

Пример 6

- 5 Использовали методику, идентичную той, что в примере 1, где добавляли 0,15 масс. % диспергирующего агента А в ходе приготовления суспензии (содержание влаги 28%) и перед мокрым помолом при 60°C. Затем на стадии мокрого помола добавляли дополнительно 0,15 масс. % диспергирующего агента С.

Пример 7

- 10 Использовали методику, идентичную той, что в примере 1, где добавляли 0,08 масс. % диспергирующего агента D в ходе приготовления суспензии (содержание влаги 28%) и перед мокрым помолом при 60°C. Затем на стадии мокрого помола добавляли дополнительно 0,14 масс. % диспергирующего агента С.

15		Пр. 1	Пр. 2	Пр. 3	Пр. 4	Пр. 5	Пр. 6	Пр. 7
	Всего диспергирующего агента [масс. %]	0,00	0,15	0,20	0,25	0,32	0,25	0,22
	Содержание сухих веществ после помола [масс. %]	29,9	72,0	72,2	72,1	72,1	71,0	72,0
	% < 2 мкм	47,9	47,2	46,8	46,1	47,8	47,7	47,4
	% < 1 мкм	26,1	29,0	28,4	27,7	29,3	29,4	28,8
20	Удельная поверхность [м²/г]	3,6	5,5	6,3	6	5,5	6,2	6,1
	Вязкость (100 об/мин; 1 мин) [мПа]	35	250	176	136	181	176	149
	pH	7,8	9,4	9,2	9,5	9,9	9,6	9,7

Таблица 1: Свойства минерального наполнителя мокрого помола.

25		Пр. 1	Пр. 2	Пр. 3	Пр. 4	Пр. 5	Пр. 6	Пр. 7
	% < 2 мкм	48,7	45,6	46,1	45,1	47,3	46,1	47,5
	% < 1 мкм	26,9	26,2	27,5	27	28,6	27,1	27,9
	Удельная поверхность [м²/г]	4	6,2	7	6,8	6,7	7,0	7,0
30	Приведенное влагопоглощение [мг/м²]	43	58	40	35	36	37	44

Таблица 2: Свойства высушенного минерального наполнителя.

35		Пр. 1	Пр. 2	Пр. 3	Пр. 4	Пр. 5	Пр. 6	Пр. 7
	% < 2 мкм	44,8	48,7	50,9	48,1	49,7	49,8	50,3
	% < 1 мкм	19,7	28,6	29,7	28	28,7	28,8	30,2
	Удельная поверхность [м²/г]	2,4	4,4	4,8	4,5	4,9	5,0	5,0
	Приведенное влагопоглощение [мг/м²]	0,13	0,20	0,13	0,17	0,16	0,14	0,18
	Начало выделения летучих [°C]	298	287	286	284	291	285	283

- 40 Таблица 3: Свойства поверхностно модифицированного товарного минерального наполнителя.

(57) Формула изобретения

1. Способ получения товарного минерального наполнителя, способ включает следующие стадии:
- 45 а) обеспечение содержащего карбонат кальция материала;
- б) обеспечение воды;
- с) обеспечение по меньшей мере одного диспергирующего агента;
- д) мокрый помол содержащего карбонат кальция материала в смеси, полученной

осуществлением контакта

- i) содержащего карбонат кальция материала, предусмотренного на стадии а), с
- ii) водой, предусмотренной на стадии b), и
- iii) по меньшей мере одним диспергирующим агентом, предусмотренным на стадии

с)

в любом порядке, в по меньшей мере одном помольном агрегате с получением минерального наполнителя мокрого помола;

е) необязательно сортировка минерального наполнителя мокрого помола, полученного на стадии d), с получением грубой фракции и мелкой фракции, где грубую фракцию удаляют или подвергают мокрому помолу стадии d), а мелкая фракция представляет тонкоизмельченный минеральный наполнитель;

ф) сушка минерального наполнителя мокрого помола, полученного на стадии d), и/или тонкоизмельченного минерального наполнителя со стадии е) с получением высушенного минерального наполнителя, имеющего общее содержание влаги меньше или равное 1,0 масс.% в расчете на общую массу указанного высушенного минерального наполнителя; и

г) обработка высушенного минерального наполнителя, полученного на стадии f), гидрофобизирующим агентом с получением поверхностно модифицированного продукта, имеющего модифицированный слой на по меньшей мере части поверхности названного продукта;

где общее содержание влаги в смеси стадии d) находится в интервале от 15,0 до 50,0 масс.% в расчете на общую массу указанной смеси;

количество по меньшей мере одного диспергирующего агента, предусмотренного на стадии с), находится в интервале от 0,01 до 10,0 масс.% в расчете на общую сухую массу содержащего карбонат кальция материала;

температура на стадии d) находится в интервале от 60°C до 150°C; и

по меньшей мере один диспергирующий агент выбран из группы, состоящей из сополимеров стирола-малеинового ангидрида и производных сополимеров стирола-малеинового ангидрида, указанные производные выбирают из сополимеров стирола-малеинового ангидрида, содержащих частично или полностью гидролизованные звенья maleinimide, где указанный диспергирующий агент имеет отношение мономерных звеньев (звенья стирола:звенья maleinimide, C:MA) от 1:2 до 5:1 и молекулярную массу M_w от 500 до 40000 г/моль.

2. Способ по п.1, где содержащий карбонат кальция материал, предусмотренный на стадии а), выбирают из источников природного карбоната кальция и предпочтительно выбирают из группы, состоящей из мрамора, известняка, мела, доломита и их смесей.

3. Способ по любому из пп.1 или 2, где, по меньшей мере один диспергирующий агент, предусмотренный на стадии с), имеет отношение мономерных звеньев (C:MA) от 1:1 до 4:1, предпочтительно от 1:1 до 3:1 и более предпочтительно от 1:1 до 2:1.

4. Способ по любому из пп.1-3, где по меньшей мере один диспергирующий агент, предусмотренный на стадии с), имеет молекулярную массу M_w от 2000 до 30000 г/моль и предпочтительно от 4000 до 8000 г/моль.

5. Способ по любому из пп.1-4, где по меньшей мере один диспергирующий агент, предусмотренный на стадии с), представляет частично или полностью нейтрализованный катионами, выбранными из лития, натрия, калия, кальция, магния, аммония, иминия и их смесей.

6. Способ по любому из пп.1-5, где общее содержание влаги в смеси стадии d) находится в интервале от 18,0 до 35,0 масс.%, предпочтительно от 20,0 до 28,0 масс.%,

и более предпочтительно от 22,0 до 25,0 масс.% в расчете на общую массу указанной смеси.

7. Способ по любому из пп.1-6, где температура на стадии d) находится в интервале от 65°C до 125°C, предпочтительно от 70°C до 115°C и более предпочтительно от 75°C до 105°C.

8. Способ по любому из пп.1-7, где минеральный наполнитель мокрого помола стадии d) имеет средневзвешенный срединный размер d_{50} частиц в пределах от 0,1 до 8,0 мкм, предпочтительно от 0,2 до 5,0 мкм и более предпочтительно от 0,4 до 3,0 мкм.

9. Способ по любому из пп.1-8, где высушенный минеральный наполнитель стадии f) имеет общее содержание влаги меньше или равное 0,5 масс. %, предпочтительно меньше или равное 0,2 масс.% и более предпочтительно между 0,03 и 0,07 масс.% в расчете на общую массу указанного высушенного минерального наполнителя.

10. Способ по любому из пп.1-9, где гидрофобизирующий агент стадии g) выбирают из группы, состоящей из жирных кислот, содержащих от 6 до 24 атомов углерода в цепи, монозамещенных ангидридов янтарной кислоты, сложных алкиловых эфиров фосфорной кислоты, полигидросилоксана, полидиметилсилоксана и их смесей.

11. Товарный минеральный наполнитель, получаемый способом по любому из пп.1-10.

12. Товарный минеральный наполнитель по п.11, где указанный продукт имеет приведенную способность к влагопоглощению меньше или равную 0,18 мг/м², предпочтительно меньше или равную 0,17 мг/м², более предпочтительно меньше или равную 0,16 мг/м² и наиболее предпочтительно от 0,10 до 0,15 мг/м² в расчете по удельной поверхности указанного продукта, измеренной методом БЭТ по адсорбции азота.

13. Товарный минеральный наполнитель по любому из пп.11 или 12, где названный продукт имеет температуру начала выделения летучих веществ по меньшей мере или равную 200°C, предпочтительно по меньшей мере или равную 230°C и более предпочтительно по меньшей мере или равную 250°C.

14. Применение товарного минерального наполнителя по любому из пп.11-13 в полимерной композиции, в производстве бумаги, бумажных покрытиях, в сельском хозяйстве, красках, клеях, герметиках, в строительстве и/или косметике, предпочтительно указанный товарный минеральный наполнитель применяется в полимерных композициях.

15. Применение по п.14, где указанная полимерная композиция содержит а) по меньшей мере одну полимерную смолу; и

б) от 0,1 до 90,0 масс.%, предпочтительно от 1,0 до 85,0 масс.% и более предпочтительно от 2,0 до 45,0 масс.% в расчете на общую массу указанной полимерной композиции товарного минерального наполнителя по пп.11-13.