



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102282220 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 14

(21) 申请号 201080004578. 4

代理人 任永利

(22) 申请日 2010. 01. 11

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

09150759. 0 2009. 01. 16 EP

61/207, 004 2009. 02. 06 US

C09C 1/02 (2006. 01)

C09C 1/36 (2006. 01)

C09C 1/40 (2006. 01)

C09C 1/42 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 07. 15

(56) 对比文件

EP 1990376 A1, 2008. 11. 12,

FR 2913420 A1, 2008. 09. 12,

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/050227 2010. 01. 11

审查员 童晓晨

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/081785 EN 2010. 07. 22

(73) 专利权人 OMYA 国际股份公司

地址 瑞士奥夫特林根

(72) 发明人 P · A · C · 加尼 P · 汉兹克

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

权利要求书3页 说明书12页

(54) 发明名称

使用具有疏水基团的丙烯酸系梳状共聚物作为偶合剂制备自粘结颜料颗粒的方法、自粘结颜料颗粒及其用途

(57) 摘要

本发明涉及制备自粘结颜料颗粒的方法, 其包括: 至少一个在水性环境中研磨一种或多种粘结剂和一种或多种矿物材料以获得悬浮液的步骤 a), 其特征在于, 在步骤 a) 之前和 / 或期间, 加入水溶液形式的共聚物, 所述共聚物由以下各物的聚合产生: 2. 1) 至少一种阴离子单体, 其为烯烃; 2. 2) 至少一种烷氧基化的单体, 其为烯烃, 其中所述烷氧基带有具有 10-32 个碳原子的末端疏水烷基、芳基、烷基芳基或芳基烷基; 2. 3) 任选地, 至少一种其它单体, 其为丙烯酸酯, 优选的丙烯酸酯为丙烯酸乙酯, 和 / 或不饱和酰胺, 优选的不饱和酰胺为丙烯酰胺, 以及通过该方法获得的产品及这些产品的用途。

- R 表示具有可聚合烯基的基团，
-R₁ 和 R₂ 相同或不同，且表示氢或烷基，
-R' 表示具有 10-32 个碳原子的烷基、芳基、烷基芳基或芳基烷基链。
12. 权利要求 11 的方法，其中使得 $15 \leq (m+n+p)q \leq 150$ 。
13. 权利要求 11 的方法，其中使得 $20 \leq (m+n+p)q \leq 60$ 。
14. 权利要求 11 的方法，其中使得 $25 \leq (m+n+p)q \leq 50$ 。
15. 权利要求 11 的方法，其特征在于 R' 为具有 10-24 个碳原子的支化烃链。
16. 权利要求 11 的方法，其中所述支化烯烃根据格爾伯特反应由直链醇的缩合产生。
17. 权利要求 11 的方法，其中 R' 选自 2-己基-1-癸基、2-辛基-1-十二烷基以及它们的混合物。
18. 权利要求 11 的方法，其特征在于 R' 为聚苯乙烯基苯酚。
19. 权利要求 11 的方法，其特征在于 R' 选自二苯乙烯基苯酚、三苯乙烯基苯酚以及它们的混合物。
20. 权利要求 11 的方法，其特征在于所述基团 R 选自：(a) 烃基，选自乙烯基和 / 或烯丙基；(b) 形成烷氧基酯的基团，选自丙烯酸和 / 或甲基丙烯酸和 / 或马来酸的基团；(c) 形成 N-烷氧基尿烷的基团，选自丙烯酰基尿烷和 / 或甲基丙烯酰基尿烷和 / 或 α, α' -二甲基-异丙基-苄基尿烷和 / 或烯丙基尿烷的基团；(d) 形成烷氧基醚的基团，选自形成乙烯基烷氧基醚的基团和 / 或形成烯丙基烷氧基醚的基团和 / 或形成烷氧基尿烷的基团；(e) 形成烷氧基酰胺的基团；(f) 形成烷氧基酰亚胺的基团；和 (g) 它们的混合物。
21. 权利要求 11 的方法，其中 R 为形成烷氧基甲基丙烯酸酯的基团。
22. 权利要求 1 或 4 的方法，其特征在于所述共聚物的特点为：被一种或多种中和剂中和的任何酸性官能团的摩尔 % 为 0-50%。
23. 权利要求 1 或 4 的方法，其特征在于所述共聚物的特点为：被一种或多种中和剂中和的任何酸性官能团的摩尔 % 为 0-35%。
24. 权利要求 1 或 4 的方法，其特征在于所述共聚物的特点为：被一种或多种中和剂中和的任何酸性官能团的摩尔 % 为 0-20%。
25. 权利要求 22 的方法，其特征在于所述中和剂选自钠、钾、锂的氢氧化物或它们的混合物。
26. 权利要求 1 或 4 的方法，其特征在于任何步骤 b) 中的所述分散剂为丙烯酸均聚物或共聚物。
27. 权利要求 1 或 4 的方法，其特征在于在步骤 a) 期间研磨的悬浮液的固含量相对于所述悬浮液的总重量为 1-80 干重 %。
28. 权利要求 1 或 4 的方法，其特征在于在步骤 a) 期间研磨的悬浮液的固含量相对于所述悬浮液的总重量为 15-60 干重 %。
29. 权利要求 1 或 4 的方法，其特征在于所述矿物材料选自：金属氧化物，选自二氧化钛和 / 或三氧化铝；金属氢氧化物，选自氢氧化铝；亚硫酸盐；硅酸盐，选自滑石和 / 或高岭粘土和 / 或云母；碳酸盐，选自碳酸钙和 / 或白云石；石膏；煅光白；以及它们的混合物。
30. 权利要求 1 或 4 的方法，其特征在于所述粘结剂选自：(a) 天然来源的粘结剂，选自淀粉；蛋白质，选自酪蛋白；纤维素和纤维素衍生物，选自乙基羟乙基纤维素 (EHEC) 和 / 或

羧甲基纤维素(CMC);和(b)合成粘结剂,选自聚乙酸乙烯酯(PVA),丙烯酸系粘结剂,选自丙烯酸酯粘结剂和/或丙烯腈粘结剂和/或苯乙烯-丙烯酸系粘结剂,苯乙烯粘结剂、苯乙烯-丁二烯粘结剂和丁二烯粘结剂;和(c)它们的混合物。

31. 权利要求1或4的方法,其特征在于,在步骤a)期间,包含在所述悬浮液中的矿物材料:粘结剂的重量比例在99:1和1:99之间。

32. 权利要求1或4的方法,其特征在于,在步骤a)期间,包含在所述悬浮液中的矿物材料:粘结剂的重量比例在70:30和30:70之间。

33. 权利要求1或4的方法,其特征在于所述共聚物以相对于矿物材料的干重来说对应于0.1-2干重%的量施用。

34. 权利要求1或4的方法,其特征在于所述共聚物以相对于矿物材料的干重来说对应于0.1-0.5干重%的量施用。

35. 权利要求1或4的方法,其特征在于所述共聚物以相对于矿物材料的干重来说对应于0.1-0.3干重%的量施用。

36. 权利要求1或4的方法,其特征在于,在任何步骤b)期间,加入相对于矿物材料的干重来说0.01-2重量%的至少一种分散剂。

37. 自粘结颜料颗粒,其特征在于它们通过权利要求1-36中任一项的方法获得。

38. 权利要求37的颜料颗粒在塑料或涂料应用中的用途。

使用具有疏水基团的丙烯酸系梳状共聚物作为偶合剂制备 自粘结颜料颗粒的方法、自粘结颜料颗粒及其用途

[0001] 粘结剂和矿物材料是纸张涂料颜色的主要成分。前者（通常基于胶乳且以水性悬浮液或分散液形式）提供形成纸张涂料的元素之间的必要粘着和结合。后者（通常为碳酸钙）可提供纸张品质、特别是关于其光学性质的改进。

[0002] 自粘结颜料颗粒的原理为工业所知：它是指由彼此紧密粘结的矿物材料和粘结剂形成的独特的固体颗粒。内结合力达到提供具有优良机械稳定性的自粘结颜料颗粒的程度。这类颗粒可直接施用于多种应用中。

[0003] 施用自粘结颜料颗粒避免单独操作矿物材料和粘结剂的后勤困难，且进一步避免在可比的矿物和粘结剂的混合物中发展的不想要的物理和化学相互作用。这类问题在“Physical and Chemical Modifications in latex binders and their effects on the coating colour rheology”(Advanced Coating Fundamentals Symposium, San Diego, CA, USA, 2001 年 5 月 4-5 日, 第 108-123 页) 中特别提到，其强调了施用碳酸钙和丁苯胶乳粘结剂的混合物的负面效应。

[0004] 自粘结颜料颗粒通过实施在粘结剂存在下研磨矿物材料的至少一个步骤的方法来制备，其中研磨是指导致粒度减小的操作；自粘结颜料颗粒中的矿物材料具有比用于生产其的初始矿物材料更小的直径。这类自粘结颜料颗粒及其变体在包括 WO 2006 008657、WO 2006 128814 和 WO 2008 139292 的许多文献中描述。

[0005] 通常注意到，在自粘结颜料颗粒生产工艺期间除了矿物材料和粘结剂之外，使用诸如乙烯-丙烯酸 Poligen™ WE 4 的“偶联剂”提供所形成颜料颗粒的改进的自粘结特性。实际上，认为这类偶联剂便于在碳酸盐表面发展粘结剂的强烈粘着，所述粘结剂包括天然来源的粘结剂，诸如淀粉；蛋白质，诸如酪蛋白；纤维素和纤维素衍生物，诸如乙基羟乙基纤维素 (EHEC) 和 / 或羧甲基纤维素 (CMC)；和合成粘结剂，诸如聚乙酸乙烯酯 (PVA)、丙烯酸系材料、丙烯酸酯、丙烯腈、苯乙烯或苯乙烯-丙烯酸系粘结剂。这类粘结剂可以溶液、悬浮液或乳液形式，诸如由 Lubricol™ 制造的 Hycar™ 丙烯酸系乳液。

[0006] WO 2006 008657 描述了在粘结剂存在下在水性环境中共研磨无机材料的方法。自粘结特性基于对由共研磨材料形成的锭料进行的压碎试验来评价。在所提供的 6 个实施例中，4 个实施例（实施例 1、3、5 和 6）施用粘结剂以及 Poligen™ WE 4（由 BASF™ 商业化）。仅实施例 5 和 6 使自粘结颜料颗粒悬浮液的最终固含量大于 50 重量%；为了在这些固含量下获得可使用的悬浮液粘度，必需加入润湿剂和分散剂。

[0007] WO 2006 128814 提到这些自粘结颜料颗粒（称为“聚合物-颜料杂合物”）对于应用其的纸张的性质的影响。值得注意的是，观察到诸如不透明性的光学性质的改进。该文献描述了在水性环境中用苯乙烯-丙烯酸酯粘结剂以及 Poligen™ WE 4 通过研磨碳酸钙形成这类自粘结颜料颗粒。然而，所获得的自粘结颜料颗粒的所得悬浮液中没有一个具有大于 30 重量%的固含量。

[0008] 最后，WO 2008 139292 描述了实施在粘结剂存在下研磨颜料材料、接着加入指定的倒相乳液的步骤的方法；例如，除粘结剂之外将 Poligen™ WE 4 与碳酸钙一起以 20% 固

含量研磨。浓缩该悬浮液产生 40% 固含量的浆液。

[0009] 改进自粘结颜料颗粒生产工艺仍然受到技术人员的关注,且在技术人员为此的继续努力中,申请人已经研发出了生产自粘结颜料颗粒的方法,其包括以下步骤:

[0010] a) 至少一个在水性环境中研磨至少一种粘结剂和至少一种矿物材料以获得悬浮液的步骤;

[0011] b) 任选地,至少一个浓缩按照步骤 a) 获得的悬浮液的步骤,任选在至少一种分散助剂的存在下进行;

[0012] c) 任选地,干燥按照步骤 a) 或 b) 获得的悬浮液;

[0013] 其特征在于:

[0014] - 在步骤 a) 之前和 / 或期间,加入水溶液形式的共聚物,所述共聚物由以下各物的聚合产生:

[0015] 2.1) 至少一种阴离子单体,其为烯烃;

[0016] 2.2) 至少一种烷氧基化的单体,其为烯烃,其中所述烷氧基带有具有 10-32 个碳原子的末端疏水烷基、芳基、烷基芳基或芳基烷基;

[0017] 2.3) 任选地,至少一种其它单体,其为丙烯酸酯,优选的丙烯酸酯为丙烯酸乙酯,和 / 或不饱和酰胺,优选的不饱和酰胺为丙烯酰胺。

[0018] 对于本申请的目的而言,阴离子单体为在以单体形式或作为聚合物中的聚合单体引入水性环境中时经历离解变为阴离子的单体。

[0019] 用所选的偶联剂实施本发明的方法不仅允许技术人员直接获得高固含量的悬浮液,而且相对于现有技术方法来说,在由本发明的方法制备时,悬浮液的水相的总有机物含量 (TOC) 类似或降低。

[0020] 为完整起见,申请人将要评论 WO 2004/041882、WO 2004/0410883、申请号 0701591 的未公开法国专利申请、申请号 07024440.5 的未公开的欧洲专利申请和申请号 08014443.9 的未公开的欧洲专利申请,虽然提到了如本文施用的类似共聚物,但是它们没有旨在解决本发明的技术问题,也没有施用本发明的方法中指定的共聚物。

[0021] 在不希望受到任何理论限制的情况下,申请人相信悬浮液的水相的 TOC 值越低,其中悬浮的自粘结颜料颗粒内的粘着力越大。低 TOC 值建议仅少量粘结剂、表面活性剂 (用来稳定该粘结剂) 和偶联剂残存于水相中。结果是工艺用水可相对容易地再次使用,这代表本发明的另一优势。

[0022] 在不实施浓缩步骤 b) 或干燥步骤 c) 的一个实施方案中,本发明的方法可直接产生自粘结颜料颗粒的高固含量悬浮液。实际上,本发明的方法使得避免强制性浓缩步骤成为可能。

[0023] 就本发明的目的而言,浓缩是指增加悬浮液的固含量的步骤。这一步骤例如可实施过滤、离心分离或任何其它机械浓缩方式。

[0024] 在优选的实施方案中,本发明的方法施用上述共聚物使得所述单体相对于总共聚物重量以以下重量%存在于所述共聚物中:

[0025] 2.1) 5-95%、优选 50-95% 且更优选 70-95 重量%的所述阴离子单体;

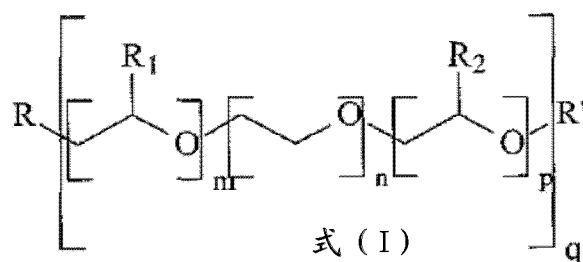
[0026] 2.2) 5-95%、优选 5-50% 且更优选 5-30 重量%的所述烷氧基化的单体;

[0027] 2.3) 0-30% 且优选 0-20 重量%的所述其它单体。

[0028] 在另一优选的实施方案中,所述阴离子单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸以及它们的混合物。

[0029] 在另一优选的实施方案中,所述烷氧基化的单体为式(I)的单体:

[0030]



[0031] 其中:

[0032] $-m, n, p$ 和 q 为具有小于 150 的值的整数,且 m, n 和 p 中的至少一个具有大于 0 的值, q 具有大于或等于 1 的值,优选使得 $15 \leq (m+n+p)q \leq 150$,更优选使得 $20 \leq (m+n+p)q \leq 60$,甚至更优选使得 $25 \leq (m+n+p)q \leq 50$;

[0033] $-R$ 表示具有可聚合烯基的基团,

[0034] $-R_1$ 和 R_2 相同或不同,且表示氢或烷基,

[0035] $-R'$ 表示具有 10-32 个碳原子的烷基、芳基、烷基芳基或芳基烷基烃链。

[0036] 在这种情况下,优选 R' 为具有 10-24 个碳原子的支化烃链,优选根据格尔伯特反应(Guerbet reaction)由直链醇的缩合产生, R' 更优选选自 2-己基-1-癸基、2-辛基-1-十二烷基以及它们的混合物。

[0037] 或者, R' 可为聚苯乙烯基苯酚,且优选选自二苯乙烯基苯酚、三苯乙烯基苯酚以及它们的混合物。

[0038] 基团 R 优选选自:(a) 烃基,诸如乙烯基和/或烯丙基;(b) 形成烷氧基酯(oxyalkyl esters)的基团,诸如丙烯酸和/或甲基丙烯酸和/或马来酸的基团;(c) 形成 N-烷氧基尿烷(N-oxyalkylurethanes)的基团,诸如丙烯酰基尿烷(acrylurethane)和/或甲基丙烯酰基尿烷(methacrylurethane)和/或 α, α' -二甲基-异丙烯基-苄基尿烷(α, α' -dimethyl-isopropenyl-benzylurethane)和/或烯丙基尿烷(allylurethane)的基团;(d) 形成烷氧基醚(oxyalkyl ethers)的基团,诸如形成乙烯基烷氧基醚的基团和/或形成烯丙基烷氧基醚的基团和/或形成烷氧基尿烷(oxyalkylurethanes)的基团;(e) 形成烷氧基酰胺(oxyalkyl amide)的基团;(f) 形成烷氧基酰亚胺(oxyalkyl imide)的基团;和(g) 它们的混合物,且更优选 R 为形成烷氧基甲基丙烯酸酯的基团。

[0039] 在本发明的方法的另一实施方案中,所述共聚物的特点是:被一种或多种中和剂中和的任何酸性官能团的摩尔%为 0-50%、优选为 0-35% 且更优选为 0-20%。优选的中和剂包括钠、钾、锂的氢氧化物或它们的混合物。

[0040] 在实施步骤 b) 的情况下,任何步骤 b) 中的所述分散剂可为丙烯酸均聚物或共聚物。

[0041] 在实施步骤 b) 的情况下,所述分散剂优选以相对于矿物材料的干重来说 0.01-2 重量%的量施用。

[0042] 在步骤 a) 中,优选研磨的悬浮液的固含量相对于所述悬浮液的总重量来说为 1-80%,且优选为 15-60 干重%。

[0043] 步骤 a) 中研磨的矿物材料优选选自：金属氧化物，诸如二氧化钛和 / 或三氧化铝；金属氢氧化物，诸如氢氧化铝；亚硫酸盐；硅酸盐，诸如滑石和 / 或高岭粘土和 / 或云母；碳酸盐，诸如碳酸钙和 / 或白云石；石膏；缎光白以及它们的混合物。

[0044] 步骤 a) 的粘结剂优选选自：(a) 天然来源的粘结剂，诸如淀粉；蛋白质，诸如酪蛋白；纤维素和纤维素衍生物，诸如乙基羟乙基纤维素 (EHEC) 和 / 或羧甲基纤维素 (CMC)，和 (b) 合成粘结剂，诸如聚乙酸乙烯酯 (PVA)，丙烯酸系粘结剂，诸如丙烯酸酯粘结剂和 / 或丙烯腈粘结剂和 / 或苯乙烯 - 丙烯酸系粘结剂，苯乙烯粘结剂，苯乙烯 - 丁二烯粘结剂和丁二烯粘结剂，和 (c) 它们的混合物。

[0045] 在步骤 a) 期间，可以有利地使用在 99 : 1 和 1 : 99 之间且优选在 70 : 30 和 30 : 70 之间的包含在悬浮液中的矿物材料：粘结剂的重量比例。

[0046] 此外，通常优选所述共聚物以相对于矿物材料的干重来说对应于 0.1-2%、优选 0.1-0.5%、更优选 0.1-0.3 干重%的量施用。

[0047] 在另一优选的实施方案中，在任何步骤 b) 期间，加入相对于矿物材料的干重来说 0.01-2 重量%的至少一种分散剂。

[0048] 本发明的另一目标在于通过上文所述的本发明的方法获得的自粘结颜料颗粒及其在塑料和涂料中的用途。这类颜料颗粒也可以用于造纸工业中。

实施例

[0049] 在以下实施例中的每一个中，在以固定圆筒和旋转元件为特点、使用初始珠粒直径为 0.6-1mm 的锆基研磨珠粒的 Dyno-Mill™ 研磨机进行研磨。在 1400cm³ 的研磨腔中，研磨珠粒所占的总体积为 1000cm³；其总重量为 2700g。研磨机圆周速度为 10m/s。颜料悬浮液以 40 升 / 小时的速率再循环。200 μm 分离筛位于 Dyno-Mill™ 的出口处以将悬浮液与研磨珠粒分离开。在各研磨试验期间温度维持在约 30℃ 下。

[0050] 对于以下各试验，聚合物浓度以相对于矿物材料的干重的干重%给出。除非另外指出，否则本发明的方法中施用的所有聚合物都被部分中和以使得其羧基位点的 10 摩尔%被钠离子中和。聚合物的部分中和通过在加入分散剂时加入氢氧化钠发生，从而调节 pH 到 8.5-10。

[0051] TOC 测量方法

[0052] TOC 测量使用由 SHIMADZU™ 商业化的装备有 ASI-V 进样器且使用 TOC- 控制 V (SHIMADZU™) 软件的总有机碳分析器 TOC-VCSH 进行。

[0053] 仪器的校准使用两种溶液进行。

[0054] 第一溶液含有 1000ppm 总碳且通过将 2.125g 氢化邻苯二甲酸钾（预先在 110℃ 下干燥且在干燥器中冷却）引入 1 升烧瓶中且此后加入水直到 1 升刻度来制备。

[0055] 第二溶液含有 1000ppm 无机碳，且通过将 4.41g 碳酸钠（预先在 280℃ 下干燥且在干燥器中冷却）和 3.5g 碳酸氢钠引入 1 升烧瓶中且此后加入水直到 1 升刻度来制备。

[0056] 对于 1-100ppm 总碳的校准曲线使用 TC-100-23082006.cal 程序制作，且对于 0-50ppm 无机碳的曲线使用 IC50-23082006.cal 程序制作。

[0057] 对于以下各试验，用于 TOC 测量的滤液样品通过在如下所述研磨之后过滤水性悬浮液来获得。总有机碳 (TOC) 的量随后使用 TOC-280820006.mand 程序测定。

[0058] 实施例 1

[0059] 除非另外指出, 否则该实施例代表制备自粘结颜料颗粒的水性悬浮液的方法, 其包括研磨碳酸钙、粘结剂和偶联剂的步骤以及浓缩步骤、接着是分散步骤。

[0060] 在以下各试验中, 将所列的偶联剂以及 9.5 重量% 的苯乙烯-丙烯酸酯粘结剂 (由 BASF™ 以商品名称 Acronal™ S 728 商业化) 加到具有 17 干重% 的固含量的天然碳酸钙 (Norwegian 大理石) 的水性悬浮液中。

[0061] 在研磨之后, 具有小于 $1\mu\text{m}$ 和小于 $2\mu\text{m}$ 的直径的悬浮颗粒的重量分数 (分别为 $\% < 1\mu\text{m}$ 和 $\% < 2\mu\text{m}$) 使用由 MICROMERITICS™ 商业化的 Sedigraph™ 5100 仪器测定。

[0062] 随后通过在 Büchner™ 压滤机上过滤来浓缩各悬浮液以获得滤饼。所收集的水 (滤液) 中的总有机碳的量根据上文所述的方法测定。

[0063] 随后使用所列的分散剂将获得的滤饼分散以获得具有约 50 重量% 的固含量的悬浮液。

[0064] 所获得的悬浮液在 25°C 下在 10 和 100rpm 下的 Brookfield™ 粘度使用 3 号转子在时间 $t = 0$ ($\mu_{10t} = 0$, $\mu_{100t} = 0$)、 $t = 8$ 天 (在搅拌之前测量, $\mu_{10t} = \text{SAVAG}$, $\mu_{100t} = \text{SAVAG}$ 以及在搅拌之后测量, $\mu_{10t} = \text{SAPAG}$, $\mu_{100t} = \text{SAPVAG}$) 来测定。

[0065] 试验 1

[0066] 该试验代表现有技术且施用:

[0067] - 偶联剂: 0.5 干重% 的 Poligen™ WE4, 下文中称为偶联剂 1 (AG1),

[0068] - 分散剂:

[0069] - 0.6 干重% 的由 13% 丙烯酸、15% 丙烯酸丁酯、31% 甲基丙烯酸和 40% 苯乙烯组成 (重量) 的共聚物, 称为 AD1,

[0070] - 0.1 干重% 的由 45% 马来酸酐和 55% 丙烯酸组成 (重量) 的共聚物, 称为 AD2。

[0071] 试验 2

[0072] 该试验代表现有技术且施用:

[0073] - 偶联剂: 0.5 干重% 的 Poligen™ WE 4, 称为 AG1, 和 0.2 干重% 的具有 5500g/mol 的分子量且其中 70 摩尔% 的酸基团被钠离子中和且 30 摩尔% 的酸基团被镁离子中和的丙烯酸均聚物, 称为 AG2,

[0074] - 分散剂: 0.6 干重% 的 AD1 和 0.1 干重% 的 AD2。

[0075] TOC 值等于 1217ppm, 值太高。为此, 不再使用由该试验获得的材料进行进一步试验。

[0076] 试验 3

[0077] 该试验代表对比例且施用:

[0078] - 偶联剂: 0.5 干重% 的具有 11000g/mol 的分子量的丙烯酸均聚物, 下文称为偶联剂 2 且称为 AG3。

[0079] TOC 值太高 (大于 12000ppm)。因此, 不再实施浓缩和分散所得产物的步骤。

[0080] 试验 4

[0081] 该试验代表对比例且施用:

[0082] - 偶联剂: 0.5 干重% 的共聚物 AD1 (也称为 AG4)。

[0083] TOC 值等于 688ppm, 值太高。

[0084] 试验 5

[0085] 该试验代表对比例且施用：

[0086] - 偶联剂：0.5 干重%的由 14%丙烯酸、5%甲基丙烯酸和 81%聚乙二醇甲氧基甲基丙烯酸酯组成（重量）的具有 2000g/mol 的分子量的共聚物，下文中称为偶联剂 5 且称为 AG5，

[0087] - 和分散剂：0.6 干重%的共聚物 AD1 和 0.1 干重%的共聚物 AD2。TOC 值太高（451ppm），虽然低于试验 2、3 和 4 中获得的 TOC 值。

[0088] 试验 6

[0089] 该试验代表对比例且施用：

[0090] - 偶联剂：0.5 干重%的由 85%丙烯酸和 15.0 重量%的式 (I) 单体组成（重量）的水溶性共聚物，其中 R 表示甲基丙烯酸酯，R' 表示具有 8 个碳原子的直链烷基链， $m = p = 0$ ， $q = 1$ ， $n = 25$ ，下文称为偶联剂 6，称为 AG6，

[0091] - 和分散剂：0.6 干重%的共聚物 AD1 和 0.1 干重%的共聚物 AD2。

[0092] TOC 为约 300ppm，其仍然很高，虽然不如先前试验中所测量的值高。在分散滤饼中遇到太高的粘度值（见表 1）。

[0093] 试验 7

[0094] 该试验代表本发明且施用：

[0095] - 偶联剂：0.5 干重%的由 60.0%丙烯酸、1.0%甲基丙烯酸、15%丙烯酸乙酯和 24.0 重量%的式 (I) 单体组成（重量）的水溶性共聚物，其中 R 表示甲基丙烯酸酯，R' 表示 2-己基-1-癸基， $m = p = 0$ ， $q = 1$ ， $n = 25$ ，下文称为偶联剂 7 且称为 AG7，

[0096] - 和分散剂：0.6 干重%的共聚物 AD1 和 0.1 干重%的共聚物 AD2。

[0097] 试验 8

[0098] 该试验代表本发明且施用：

[0099] - 偶联剂：0.5 干重%的由 85.0%丙烯酸和 15.0 重量%的式 (I) 单体组成（重量）的水溶性共聚物，其中 R 表示甲基丙烯酸酯，R' 表示 2-己基-1-十二烷基， $m = p = 0$ ， $q = 1$ ， $n = 25$ ，下文称为偶联剂 8 且称为 AG8，

[0100] - 和分散剂：0.6 干重%的共聚物 AD1 和 0.1 干重%的共聚物 AD2。

[0101] 试验 9

[0102] 该试验代表本发明且施用：

[0103] - 偶联剂：0.5 干重%的由 85.0%丙烯酸和 15.0 重量%的式 (I) 单体组成（重量）的水溶性共聚物，其中 R 表示甲基丙烯酸酯，R' 表示具有 22 个碳原子的直链烷基链， $m = p = 0$ ， $q = 1$ ， $n = 25$ ，下文称为偶联剂 9 且称为 AG9，

[0104] - 和分散剂：0.6 干重%的共聚物 AD1 和 0.1 干重%的共聚物 AD2。

[0105] 试验 10

[0106] 该试验代表本发明且施用：

[0107] - 偶联剂：0.5 干重%的由 85.0%丙烯酸和 15.0 重量%的式 (I) 单体组成（重量）的水溶性共聚物，其中 R 表示甲基丙烯酸酯，R' 代表具有 32 个碳原子的支化烷基链， $m = p = 0$ ， $q = 1$ ， $n = 25$ ，下文称为偶联剂 10 且称为 AG10，

[0108] - 和分散剂：0.6 干重%的共聚物 AD1 和 0.1 干重%的共聚物 AD2。

[0109] 试验 11

[0110] 该试验代表本发明且施用：

[0111] - 偶联剂 :0.5 干重%的由 85.0%丙烯酸和 15.0 重量%的式 (I) 单体组成 (重量) 的水溶性共聚物, 其中 R 表示壬基酚, $m = p = 0$, $q = 1$, $n = 25$, 下文称为偶联剂 11 且称为 AG11,

[0112] - 和分散剂 :0.6 干重%的共聚物 AD1 和 0.1 干重%的共聚物 AD2。

[0113] 试验 12

[0114] 该试验代表本发明且施用：

[0115] - 偶联剂 :0.5 干重%的由 85.0%丙烯酸和 15.0 重量%的式 (I) 单体组成 (重量) 的水溶性共聚物, 其中 R 表示具有 12 个碳原子的直链烷基链, $m = p = 0$, $q = 1$, $n = 23$, 下文称为偶联剂 12 且称为 AG12,

[0116] - 和分散剂 :0.6 干重%的共聚物 AD1 和 0.1 干重%的共聚物 AD2。

[0117] 表 1

[0118]

试验		1	2	3	4	5	6
发明 (IN)		PA	PA	C0	C0	C0	C0
现有技术 (PA)							
对比 (C0)							
偶联剂	自然用量 (%)	AG1 0.5	AG1-AG2 0.5-0.2	AG3 0.5	AG4 (=AD1) 0.5	AG5 0.5	AG6 0.5
% < 2 μm		96	97.7	96.1	96	95.3	
% < 1 μm		76.3	73	74.6	73.5	73.9	
TOC (ppm)		142	1217	12672	688	451	305
分散剂	自然用量 (%)	AD1-AD2 0.6-0.1	- -	- -	- -	- -	AD1-AD2 0.6-0.1
固体 (%)		48.9	-	-	-	-	48.8
$\mu 10 \ t = 0$		630	-	-	-	-	3500
$\mu 100 \ t = 0$		190	-	-	-	-	720
$\mu 10 \ t = 8 \text{ AVAG}$		1960	-	-	-	-	7350
$\mu 100 \ t = 8 \text{ AVAG}$		530	-	-	-	-	2520
$\mu 10 \ t = 8 \text{ APAG}$		840	-	-	-	-	8950
$\mu 100 \ t = 8 \text{ APAG}$		220	-	-	-	-	1200

[0119] 表 1 (续)

[0120]

试验	7	8	9	10	11	12
----	---	---	---	----	----	----

[0121]

发明 (IN) 现有技术 (PA) 对比 (CO)		IN	IN	IN	IN	IN	IN
偶联剂	自然用量 (%)	AG7 0.5	AG8 0.5	AG9 0.5	AG10 0.5	AG11 0.5	AG12 0.5
% < 2 μm		97.1	96.2	97.4	97.1	96.8	97.3
% < 1 μm		76.3	76.5	75.8	74.6	73.8	73.6
TOC (ppm)		140	98	70	116	124	111
分散剂	自然用量 (%)	AD1-AD2 0.6-0.1	AD1-AD2 0.6-0.1	AD1-AD2 0.6-0.1	AD1-AD2 0.6-0.1	AD1-AD2 0.6-0.1	AD1-AD2 0.6-0.1
固体 (%)		47.3	50.5	50.5	50.3	52.6	48.6
$\mu\text{10 } t = 0$		410	950	700	820	1200	600
$\mu\text{100 } t = 0$		410	235	170	200	280	150
$\mu\text{10 } t = 8 \text{ AVAG}$		4220	1240	530	970	1180	1290
$\mu\text{100 } t = 8 \text{ AVAG}$		650	290	210	220	400	300
$\mu\text{10 } t = 8 \text{ APAG}$		3450	500	410	400	1310	640
$\mu\text{100 } t = 8 \text{ APAG}$		450	122	100	100	260	140

[0122] 上述结果表明仅施用所选偶联剂的本发明的方法产生低 TOC 值 (小于 200ppm) 以及自粘结颜料颗粒的随时间稳定的水性悬浮液。

[0123] 实施例 2

[0124] 除非另外指出, 否则该实施例代表制备自粘结颜料颗粒的水性悬浮液的方法, 其包括研磨碳酸钙、粘结剂和偶联剂的步骤以及浓缩步骤、接着是分散步骤。

[0125] 实施与实施例 1 中相同的程序, 不同之处在于进行分散以达到 68 干重%的固含量。

[0126] 试验 13

[0127] 该试验代表本发明且施用:

[0128] - 偶联剂: 0.5 干重%的共聚物 AG7,

[0129] - 和分散剂: 0.6 干重%的共聚物 AD1 和 0.1 干重%的共聚物 AD2。

[0130] 所获得的结果 (表 2) 表明施用所选偶联剂的本发明的方法产生低 TOC 值 (小于 200ppm) 以及这类颜料的随时间稳定的水性悬浮液。

[0131] 表 2

[0132]

试验		13
偶联剂	自然用量 (%)	AG13 (=AG7) 0.5
% < 2 μm		
% < 1 μm		
TOC (ppm)		141
分散剂	自然用量 (%)	AD1-AD2 0.5-0.1
固体 (%)		68.8
$\mu\text{10 } t = 0$		10
$\mu\text{100 } t = 0$		39
$\mu\text{10 } t = 8 \text{ AVAG}$		10
$\mu\text{100 } t = 8 \text{ AVAG}$		32
$\mu\text{10 } t = 8 \text{ APAG}$		20
$\mu\text{100 } t = 8 \text{ APAG}$		50

[0133] 实施例 3

[0134] 该实施例代表制备自粘结颜料颗粒的水性悬浮液的方法,其包括研磨碳酸钙、粘结剂和偶联剂的步骤,而没有任何随后的分散步骤。

[0135] 实施与实施例 1 相同的程序,不同之处在于研磨在 70 干重%的固含量下进行。在这种情况下,在研磨之后将一部分悬浮液过滤,且对所收集的水进行 TOC 测量。

[0136] 对研磨之后获得的悬浮液直接进行布氏粘度测量。

[0137] 试验 14

[0138] 该试验代表本发明且施用 0.5 干重%的共聚物 AG7 作为偶联剂。

[0139] 所获得的结果(表 3)表明施用所选偶联剂的根据本发明的方法产生低 TOC 值(小于 200ppm)以及这类颜料的随时间稳定的水性悬浮液。此外,该偶联剂允许研磨在高固含量(70 干重%)下发生。

[0140] 表 3

[0141]

试验		14
偶联剂	自然用量 (%)	AG14 (=AG7) 0.5
% < 2 μm		97.7
% < 1 μm		70.0
T0C (ppm)		
固体 (%)		70
$\mu 10 \quad t = 0$		1250
$\mu 100 \quad t = 0$		350
$\mu 10 \quad t = 8 \text{ AVAG}$		1390
$\mu 100 \quad t = 8 \text{ AVAG}$		520
$\mu 10 \quad t = 8 \text{ APAG}$		1420
$\mu 100 \quad t = 8 \text{ APAG}$		610

[0142] 实施例 4

[0143] 除非另外指出,否则该实施例代表制备自粘结颜料颗粒的水性悬浮液的方法,其包括研磨碳酸钙、粘结剂和偶联剂的步骤以及浓缩步骤、接着是分散步骤。

[0144] 在以下各试验中,将所列的偶联剂以及 9 重量%的苯乙烯-丙烯酸酯粘结剂(由 BASF™ 以商品名称 Acronal™ S 728 商业化)加到具有 20 干重%的固含量的天然碳酸钙(Norwegian 大理石)的水性悬浮液中。

[0145] 在研磨之后,具有小于 $1 \mu\text{m}$ 和小于 $2 \mu\text{m}$ 的直径的悬浮颗粒的重量分数(分别为 % < $1 \mu\text{m}$ 和 % < $2 \mu\text{m}$) 使用由 MICROMERITICS™ 商业化的 Sedigraph™ 5100 仪器测定。

[0146] 随后通过在 Büchner™ 压滤机上过滤来浓缩各悬浮液以获得滤饼。

[0147] 随后使用所列的分散剂将获得的滤饼分散以获得具有约 57-65 重量%的固含量的悬浮液。

[0148] 所获得的悬浮液在 25℃ 下在 10 和 100rpm 下的 Brookfield™ 粘度使用 2 号转子(如果粘度在 80 至 200mpa.s 之间)和 3 号转子(如果粘度在 200 至 800mPa.s 之间)在时间 $t = 0$ ($\mu 100t = 0$) 下测定。

[0149] 试验 15-18

[0150] 该试验代表本发明且施用:

[0151] - 偶联剂:下表中指出的量(以干重%计)的由 60.0%丙烯酸、1.0%甲基丙烯酸、15%丙烯酸乙酯和 24.0 重量%的式(I)单体组成(重量)的水溶性共聚物,其中 R 表示甲基丙烯酸酯, R' 表示 2-己基-1-癸基, $m = p = 0$, $q = 1$, $n = 25$,下文称为偶联剂 7 和称为 AG7,

[0152] - 分散剂:

[0153] -0.5 干重%的由 13%丙烯酸、15%丙烯酸丁酯、31%甲基丙烯酸和 40%苯乙烯组成（重量）的共聚物，称为 AD1，

[0154] -0.1 干重%的由 45%马来酸酐和 55%丙烯酸组成（重量）的共聚物，称为 AD2。

[0155] 表 4

[0156]

试验		15	16	17	18
发明（IN）		IN	IN	IN	IN
偶联剂	自然用量	AG7	AG7	AG7	AG7
	（%）	0.1	0.2	0.4	1.0
% < 2 μm		96	96	96	96
% < 1 μm		75	75	75	77
分散剂	自然用量	AD1-AD2	AD1-AD2	AD1-AD2	AD1-AD2
	（%）	0.5-0.1	0.5-0.1	0.5-0.1	0.5-0.1
固体（%）		58	57	62	65
$\mu 100 \ t = 0$		120	100	140	170