

PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

1990 -2809

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

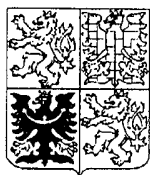
B 01 F 17/00

C 09 C 3/00

D 21 H 17/67

D 21 H 19/44

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **06.06.1990**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **06.06.1989 19.12.1989**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1989/3918461 1989/3941936**

(33) Země priority: **DE DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **12.04.2000**
(Věstník č. 4/2000)

(71) Přihlašovatel:

**PLÜSS-STAUFER AG, Oftringen,
CH;**

(72) Původce:

**Buri Matthias, Rothrist, CH;
Frey Daniel, Aarburg, CH;**

(74) Zástupce:

**PATENTSERVIS Praha, Jivenská 1/1273, Praha 4,
140 21;**

(54) Název přihlášky vynálezu:

**Vodná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo
pigmentů, způsob její výroby a její použití**

(57) Anotace:

Vhodná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů s obsahem tuhých látek ≥ 60 hmot. %, přičemž minerál, popřípadě plnivo, popřípadě pigment je dispergován jedním nebo více dispergačními činidly, které obsahuje jeden nebo více amfoterních polyelektrolytů a/nebo kationických polyelektrolytů a/nebo amfoterních kationických polyelektrolytů a/nebo amfoterních anionických polyelektrolytů a/nebo částečně neutralizovaných anionických polyelektrolytů a/nebo částečně neutralizovaných amfoterních anionických polyelektrolytů, přičemž plnivo a/nebo pigment a/nebo minerální částice nesou vzhledem k vnějšku neutrální nebo kladný náboj. Je popsán způsob výroby vodné suspenze přinejmenš se jeden díl polyelektrolytů přidává před mletím, jeden díl během mletí a jeden díl po mletí. Mletí a olispercaci je možno provádět v jediném pracovním stupni. Popsanou suspenzi lze použít při výrobě papíru popřípadě úpravě jeho povrchu.

Vodná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů, způsob její výroby a její použití

Oblast techniky

Vynález se týká vodné suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů, obsahující ≥ 60 % hmotnostních tuhých látek vztaženo na suchý minerál nebo suché plnivo nebo suchý pigment, přičemž minerál nebo plnivo nebo pigment jsou dispergovány alespoň jedním dispergovadlem,

Vynález se dále týká způsobů výroby uvedené vodné suspenze jakož i jejího použití.

Dosavadní stav techniky

~~{Předložený vynález se týká vodných suspenzí minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů s obsahem tuhé látky ≥ 60 hmot. %, vztaženo na suchý minerál, případně suchý pigment, případně suché plnivo, přičemž minerál, popřípadě plnivo, popřípadě pigment je dispergován jedním nebo více dispergačními činidly.}~~

Pod "kladnými náboji" se následně rozumí, že částice vykazují na svém povrchu kladný ZETA-potenciál (srovnej P. Ney "ZETA-potenciál a flotovatelnost minerálů", Applied Mineralogy 6, Springer Verlag, Wien, New York, 1973, zvl. str. 22 a další). Analogicky to platí pro "záporné náboje", které se vyskytují např. u celulozového vlákna a anionicky stabilizovaných suspenzí. Pro neutrální "náboje", vztaženo na částice, platí, že se kladné a záporné náboje navenek vzájemně ruší. Izoelektrický bod nemusí ležet u hodnoty pH 7. Izoelektrický bod povrchů částic a amfoterních polyelektrolytů a/nebo jejich solí, dílčích a/nebo úplných solí má hodnotu pH, při které se kladné a záporné náboje vzájemně navenek neutralizují.

Neutrálními monomerními jednotkami se ~~v rámci vynálezu~~ rozumějí monomerní jednotky, které neobsahují žádné

disociovatelné skupiny (jako je např. -COOH skupina), např. ethylenskupiny.

Tyto navenek nabitě a navenek neutrální polyelektrolyty ~~podle vynálezu~~ jsou ~~u předchozích přihlášek~~ definovány počtem pozitivních, popřípadě negativních skupin. U amfoterních, proti vnějšku neutrálních polyelektrolytů je podle toho počet kladných nábojů v kationických monomerních jednotkách roven počtu negativních nábojů anionických monomerních jednotek. U amfoterních kationických polyelektrolytů mají tyto ne neutrální monomerní jednotky převážně kladný náboj. U amfoterních anionických polyelektrolytů mají tyto ne neutrální monomerní jednotky převážně záporný náboj.

To ale neznamena, že například při přebytku kladných nábojů je polyelektrolyt automaticky elektricky pozitivní. To proto, poněvadž "síla kyselin" a "síla bází" může být někdy různá. Tak může být například amfoterní polyelektrolyt s týmž množstvím pozitivních a negativních skupin elektricky buď kladný nebo záporný nebo neutrální. To platí příslušně také pro amfoterní kationické polyelektrolyty a amfoterní anionické polyelektrolyty. Posunutím hodnoty ovlivnitelná pH je disociace "kyselých, resp. basických skupin". Zejména při hodnotách pH mezi 5 a 10 mohou polyelektrolyty podle vynálezu vykazovat následující stavy nábojů:

pH 5-10	amfoter. polyelektr.	kation. polyel.	amf. lehce kat. polyel.	amf. lehce anion. polyel.
A	+ neutrální -	+	+ neutrální -	+ neutrální -
B	+ = -	+	+ převážně trochu -	- převážně trochu +
C	+ nebo neutrální	+	+	+ nebo neutrální

A= možnost elektrického náboje navenek

B= počet nabitých monomerních jednotek

C= náboj částic

I neutralizace negativních skupin jedno- a/nebo dvoj- a/nebo trojmocnými kationty ovlivňuje jejich disociační stupeň a tím také stav náboje navenek.

Anionicky stabilizované minerály obsahující vápník, jako uhličitan vápenatý, dolomit atd. se připravují převážně mletím s anionickými polyakryláty, jako bylo např. popsáno v EP 0100947 nebo FR 820806. V tomto patentu se uvádí, že u anionicky stabilizovaných suspenzí poskytují částečně neutralizované polyakrylové kyseliny lepší viskozitní stabilitu

než plně neutralizované. Popsané rozmezí neutralizace, ležící mezi 40 a 96 % neutralizace, nevede v kationické suspenzi podle vynálezu k uspokojivým výsledkům.

Z uvedených příkladů v FR 820806 vyplývá, že neutralizace nižší než 50 % nevede k cíli, nýbrž že optimum představuje 60^v až 70^v % - ní stupeň neutralizace. Minerály mohou také, jak je popsáno v EP 0256312^v, být suspendovány amfoterními dispergačními činidly. U těchto, ve zveřejněné přihlášce uvedených amfoterních polyelektrolytů, leží izoelektrický bod hluboko v kyselé oblasti pH, takže tyto nejsou vhodné pro suspenze pigmentů a/nebo plniv a/nebo minerálů podle vynálezu. Kromě toho jsou zmíněny jen amfoterní polyelektrolyty, které ve svém molárním monomerním složení obsahují převážně anionické monomery. Podle stavu techniky vykazují částice na svém povrchu záporný náboj.

Pro některá použití není však žádoucí anionická stabilizace. Spíše bývá vhodné, přidávat suspenze neutrálně nebo kladně nabitých částic. Když se nasadí uhličitan vápenatý s povlakem anionického dispergačního činidla jako plnivo v papírenském průmyslu, je nezbytné, záporně nabitě plnivo vázat kationickými retenčními činidly na papírová vlákna, která jsou přirozeně záporně nabitá karboxylovými skupinami.

Při neutralisaci a vyvločkování záporně nabitých částic minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů, za účelem dosažení co možná nejvyššího stupně plnění a dobré retence plniva v papíru, se může současně také vločkovat negativně nabitě papírové vlákno, což může vést ke špatné papírové formaci a tím k nepravidelnému průhledu papíru. Za současného stavu techniky je tento negativní efekt ztěžší překonatelný. Proto se dnes ještě většinou nasazují při výrobě papíru zasucha mleté práškovité produkty, které vykazují jen slabě negativní nebo navenek neutrální nebo slabě pozitivní povrchové náboje.

Zasucha mleté produkty jsou ale v potřebné jemnosti jen velmi těžce připravitelné. K tomu se přidává problém vzniku prachu.

~~{ Dispergaci vytvořené kationicky stabilizované suspenze
minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů: }~~

Kationicky stabilizované, t.j. na povrchu kladně nabitě minerály zčásti obsahující vápník, jako uhličitan vápenatý, dolomit atd., se připraví obvykle dispergováním ve vodě s neutrálními a/nebo kationickými ochrannými koloidy a/nebo kationickými dispergačními činidly (srovnej DE DOS 3[✓]70[✓]7[✓]221 a DE DOS 3[✓]730[✓]8[✓]33), nebo dispergací činidlem, které je kombinací plně neutralizovaného anionického a kationického činidla jako

je popsáno v EP 0278602 A1, přičemž u posledně jmenovaného se používá takové množství kationického polymeru, že částice v suspenzi mají pozitivní náboj.

V EP 0278602 se rovněž popisuje polyakrylová kyselina. Čistá, nezneutralizovaná polyakrylová kyselina je nevhodná, protože již při $+20^{\circ}\text{C}$ začíná krystalizovat, a tudíž není dále schopná dávkování. Když je již jednou krystalizace započata, musí se roztok polymeru zahřát na 100°C , aby se krystaly opět rozpustily.

V zimě a v chladnějších oblastech je výroba s použitím nezneutralizovaných polyakrylových kyselin nemyslitelná.

Tyto způsoby mají tu nevýhodu, že rozmělnění, tedy mletí a dispergace, musí být prováděny v oddělených krocích.

Podle stavu techniky existují následující možnosti:

- a)- hornina obsahující vápník se suchou cestou rozmělní až se dosáhne potřebné jemnosti. Jemnost, které lze touto cestou dosáhnout je omezená. Reaglomerace van der Waalsovými silami značně brání namletí na vysokou jemnost. Ve zvláštním stupni se pak disperguje výše uvedenými dispergačními činidly.

b)- hornina obsahující vápník se při nízkém obsahu tuhé látky (cca. 30 hmot. %) umele mokrou cestou bez použití pomocného mlecího a dispergačního prostředku a musí se dostat na požadovanou koncentraci buď kalolisy, přísadou vločkovacích prostředků nebo centrifugou. Ve zvláštním stupni se následně disperguje výše uvedenými dispergačními činidly.

c)- minerál obsahující vápník se mokrou cestou umele s anionickými dispergačními činidly na žádanou jemnost, vysuší se a následně se opět redisperguje výše uvedenými kationickými polyelektrolyty a/nebo ochrannými koloidy. Při sušení vznikají shluky, které nelze opět plně rozrušit, t.zn. resultuje produkt méně jemný než byl původně. Anionické dispergační činidlo, které se při sušení nerozloží, může rušit následující dispergaci a způsobit větší spotřebu kationického polyelektrolytu.

Při uvedených způsobech přípravy a až c nelze dosáhnout dlouhodobé viskozitní stability.

Příprava suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů se proto musí provádět nutně u spotřebitele nebo v blízkém okolí spotřebitele a kazí se v krátkém čase vzestupem viskozity nebo sedimentací.

Pokles viskozity zředěním není v mnoha případech možný, neboť vysoká koncentrace má pro další zpracování, např. u nátěrových barev v papírenském průmyslu, rozhodující význam.

~~Mletím vyráběné kationicky stabilizované suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů.~~

V poslední době se vyskytují snahy připravovat kationicky stabilizovaná plniva, obsahující vápník, mletím při nízkém obsahu tuhých látek, jak bylo vysvětleno na přednášce Loreen Goodwin, Columbia River Carbonates, přednesené na TAPPI Papermaker, duben 89 ve Washington D.C.

Tento postup má tu nevýhodu, že obsah tuhé látky je omezen 45 až 50 hmot. %. Při vyšší koncentraci jsou viskozity tak vysoké, že suspenze nejsou dále zpracovatelné. Dlouhodobá viskozitní stabilita není dána.

Podmíněna nízkým obsahem tuhých látek, má suspenze snahu se usazovat a není proto stabilní při skladování. Dopravní náklady vztaženy na suchý produkt jsou u 45 hmot. %-ních suspenzí cca. o 50 % dražší než u 70 hmot. %-ních. K nim jsou nezbytné jak u výrobce tak u spotřebitele cca. o 50 % větší skladovací kapacity.

V EP 0104904 se popisuje vodná suspenze minerálních částic s obsahem tuhé látky nejméně 40 hmot. %. Tato suspenze obsahuje kationické a amfoterní polyelektrolyty se skupinami obsahujícími dusík, přičemž ze zde zveřejněného spisu nevyplývá pro průměrného odborníka, co znamená výraz „amfoterní polyelektrolyt.“ Zmíněná amfoterní sloučenina spíše svádí k omylu, protože tato látka nevykazuje žádný zřetelný amfoterní charakter.

Nejen DMDAC (dimethyldiallylamoniumchlorid), ale i akrylamid, které byly použity u kopolymeru označeného jako amfoterní, jsou svou strukturou výhradně kationtové.

Při nákupu vodných suspenzí je třeba počítat se sedimentací dispergovaných minerálních částic během 3 až 7 dnů, což není možné při lodním transportu, který trvá např. ze Skandinávie do Anglie 4 až 7 dní a bylo by nemožné vyprázdnění velkých lodí, které se dnes užívají pro transport tohoto druhu zboží.

Přeprava tak velkých lodních nákladů je prakticky vyloučená. Také 4 až 7 denní vlaková doprava v 56 t cisternových vozech z Rakouska do severního Německa je vyloučená z týchž důvodů. Nejen vlaková, ale i lodní doprava je

z ekologického hlediska dnes velmi významná.

Požadavky (vlastnosti) na suspenzi, které jsou pro spotřebitele žádoucí, jsou následující:

- dobrá skladovací stabilita trvající týdny při nízkých viskozitách
- aby se zachovaly nezbytné vlastnosti jako např. nepatrný otěr sít papírenských strojů při výrobě papíru a hladicích stěrek v hladicí vrstvě je nutné, aby se připravila velmi jemně dělená plniva. Právě hrubá plniva v papírové hmotě jsou náchylná k prášení při pořizování fotokopii atd.
- opacita, lesk a bělost papíru závisí silně na jemnosti a stupni plnění plniv v a na papíru. Opacita a bělost mají pro papírenský průmysl rozhodující význam.
- pro papírovou hmotu jsou dnes obvykle nutné minerály a/nebo plniva a/nebo pigmenty s ekvivalentním sférickým průměrem kulových částic u 50 až 90 hmot. % < 2 μ m (měřeno na Sedigrafu 5100)

- v nátěrových recepturách jsou dnes používány obvykle minerály a/nebo plniva a/nebo pigmenty s ekvivalentním sférickým průměrem kulových částic do 99 hmot. % < 2 μ m (měřeno na Sedigrafu 5100)

- musí být zaručena stálost viskozity po týdny, aby při transportu a skladování nedocházelo ke zkáze suspenze sedimentací nebo zvýšením viskozity a nevznikaly zbytečně vysoké náklady na míchání. Pro zajištění výroby v papírenském průmyslu, kterou lze očekávat, jsou nutné skladovací kapacity pro tisíce krychlových metrů takových suspenzí.

- částice minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů se musí podrobit retenci (zadržení) bez použití většího množství retenčního pomocného prostředku. Vysoký stupeň plnění minerálů a/nebo pigmentů a/nebo plniv nesmí silně omezit hodnoty pevnosti zhotoveného papíru.

Vysokým stupněm plnění může být ušetřena celulóza, což znamená enormní ekonomický zisk pro papírenský průmysl.

- pigmenty a/nebo plniva a/nebo minerální nátěrové

barvy musí vnikat co možná nejméně do papíru, při aplikaci zůstávají na povrchu papíru a získá se tak optimální pokrytí vláknem. Kationický nátěr na anionické celuloze zůstává lépe na povrchu,

- musí se získat co největší koncentrace tuhých látek.

EP-A-0 256 312 pojednává o amfoterních, ve vodě rozpustných polymerech a jejich výrobě i použití jako pomocných látek, popřípadě dispergovadel k výrobě vysocekoncentrovaných vodných pigmentových suspenzí. Polymery obsahují akrylovou nebo methakrylovou kyselinu.

EP-A-307 795 popisuje kationtovou pigmentovou disperzi, vhodnou k výrobě nátěrové hmoty k pokrytí papíru. Disperze obsahuje síran vápenatý, talek a/nebo hydroxid hlinitý jako hlavní složky, dále kationtový polymer nebo kvarterní amoniiovou sloučeninu jako dispergovadlo a kationtový polymer obklopující částice pigmentových složek jako ochranný koloid.

US 4 533 434 pojednává o dispergovadle pro stanovení sukcinanhydridu. Kaše připravované s tímto amfoterním dispergovadlem neobsahují minerály, plniva nebo pigmenty. Papír kalibrovaný se suspenzemi tohoto dispergovadla má lepší odolnost proti pronikání vody za horka.

Úkolem tohoto vynálezu je vytvořit suspenzi plniv a/nebo minerálů a/nebo pigmentů s vysokým obsahem tuhých látek a malou viskozitou, které jsou stabilní při skladování.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je vodná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů, obsahující $\geq 60\%$ hmotnostních tuhých látek vztaženo na suchý minerál nebo suché plnivo nebo suchý pigment, přičemž minerál nebo plnivo nebo pigment jsou dispergovány alespoň jedním dispergovadlem. Podstata vynálezu je v tom, že vodná suspenze obsahuje

alespoň jeden amfoterní polyelektrolyt, v němž počet záporných nábojů v aniontových monomerních jednotkách se rovná počtu kladných nábojů v kationtových monomerních jednotkách, které popřípadě obsahují navíc neutrální monomerní jednotky, a/nebo

alespoň jeden amfoterní kationtový polyelektrolyt, v němž neneutrální monomerní jednotky nesou převážně kladné náboje, a/nebo

alespoň jeden amfoterní aniontový elektrolyt, v němž neneutrální monomerní jednotky nesou převážně záporné náboje, a/nebo

alespoň jeden částečně neutralizovaný aniontový polyelektrolyt, a/nebo

alespoň jeden částečně neutralizovaný amfoterní aniontový polyelektrolyt, v němž neneutrální monomerní jednotky nesou převážně záporné náboje,

přičemž amfoterní, amfoterní kationtové a amfoterní aniontové polyelektrolyty obsahují kvarterní amoniové skupiny a částice plniva a/nebo pigmentu a/nebo minerálu nesou náboj, který je vzhledem k vnějšku neutrální nebo kladný.

Vodná suspenze podle vynálezu s výhodou dále obsahuje alespoň jeden kationtový polyelektrolyt.

Vodná suspenze podle vynálezu obsahuje dispergovadlo, které je směsí

a) alespoň jednoho kationtového polyelektrolytu a/nebo alespoň jednoho amfoterního kationtového polyelektrolytu, v nichž neneutrální monomerní jednotky nesou převážně kladné náboje, a

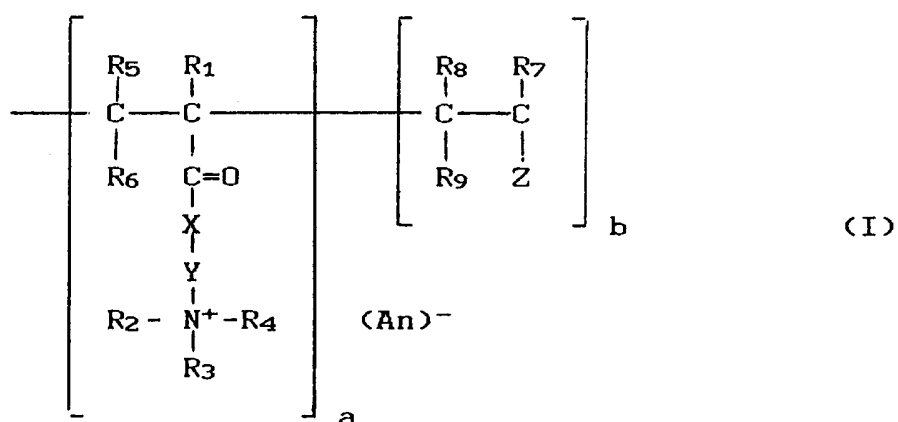
b) alespoň jednoho částečně neutralizovaného aniontového polyelektrolytu a/nebo alespoň jednoho částečně neutralizovaného amfoterního aniontového polyelektrolytu, v nichž neneutrální monomerní jednotky nesou převážně záporné náboje,

příčemž kationtový polyelektrolyt a/nebo amfoterní kationtový polyelektrolyt jsou přítomné v množství, při němž částice dispergovaného minerálu nebo plniva nebo pigmentu nesou kladné náboje.

Vodná suspenze podle vynálezu obsahuje amfoterní aniontový a kationtový a amfoterní kationtový polyelektrolyt nesoucí funkční skupinu produkující kladný náboj v substituentu ethylenického hlavního řetězce a obsahující kvarterní amoniové skupiny, karboxylové skupiny a/nebo sulfonové skupiny a/nebo kyselé, ester kyseliny fosforečné obsahující skupiny, přičemž substituent nesoucí kationtový náboj je vázaný na hlavní řetězec přes skupinu $-C(=O)NH-$ nebo $-C(=O)O-$,

Vodná suspenze podle vynálezu s výhodou obsahuje aniontový částečně neutralizovaný a amfoterní aniontový částečně neutralizovaný polyelektrolyt s karboxylovými skupinami, přičemž aniontový částečně neutralizovaný polyelektrolyt je homopolymerní a/nebo kopolymerní polyelektrolyt.

Jako amfoterní aniontový a amfoterní kationtový polyelektrolyt obsahuje vodná suspenze podle vynálezu alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



v němž

R₁, R₅, R₆ a R₇ značí H, a/nebo

R₁ až R₇ značí C₁₋₁₈ alkyl, zejména C₁₋₆ alkyl, optimálně

CH₃ nebo H, a/nebo C₆ aryl, zejména nesubstituovaný,

R₈ a R₉ značí H a/nebo C₁₋₁₈ alkyl, zejména C₁₋₆ alkyl, optimálně CH₃ a/nebo H, a/nebo C₆ aryl, zejména nesubstituovaný, přičemž výhodná je substituce, kdy

R₁ je H nebo CH₃, R₂ a R₃ jsou CH₃ nebo C₂H₅, R₄ je CH₃ až C₄H₉ a jeho isomery,

R₅ a R₆ jsou H, R₇ je H nebo CH₃, R₈ a R₉ jsou H,

X je O nebo NH,

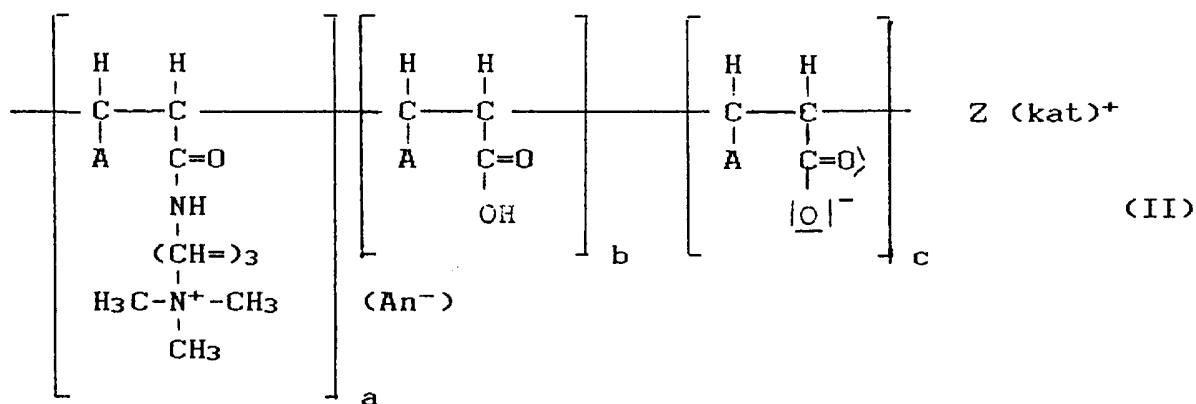
Y je CH₂ až C₅H₁₀,

Z značí -COOH a/nebo -(CH₂)_n-COOH a/nebo -(CH₂)_n-SO₂OH, kde n je 1 až 18, a/nebo p-fenylen-SO₂OH a/nebo kyselou esterovou skupiny kyseliny fosforečné,

a+b jsou poměrná množství monomerů ve vzorci I v rozsahu 5:95 až 99:1 a

(An)⁻ je chlorid a/nebo bromid a/nebo jodid a/nebo HSO₄⁻ a/nebo CH₃SO₄⁻ a/nebo dusitan.

Vodná suspenze podle vynálezu obsahuje jako polyelektrolyty s výhodou sloučeniny obecného vzorce II



v němž Z je podíl c/valence (kat)⁺ a když c=0, pak Z=0 a

(kat)⁺ je kation alkalického kovu a/nebo kovu alkalických zemin a/nebo aminový a/nebo alkanolaminový a/nebo kvarterní amoniový kationt,

(An)⁻ je chlorid, bromid, jodid, HSO₄⁻, CH₃SO₄⁻ nebo dusitan,

přičemž polyelektrolyty a, b, c jsou přítomné v následujících poměrech:

amfoterní aniontový	amfoterní	amfoterní kationtový
a = 49 až 47 mol %	a = 50 mol %	a = 51 až 80 mol %
b+c = 51 až 53 mol %	b+c = 50 mol %	b+c = 49 až 20 mol %

Vodná suspenze podle vynálezu s výhodou obsahuje sloučeniny obecného vzorce II, v němž substituent Z je částečně neutralizovaný kationty alkalických kovů a/nebo kovů alkalických zemin, přičemž stupeň neutralizace je v rozsahu 1 až 99 mol %.

Vodná suspenze podle vynálezu obsahuje výhodně sloučeniny obecného vzorce II, v němž stupeň neutralizace substituentu Z kationty alkalických kovů je v rozsahu 1 až 25 mol %.

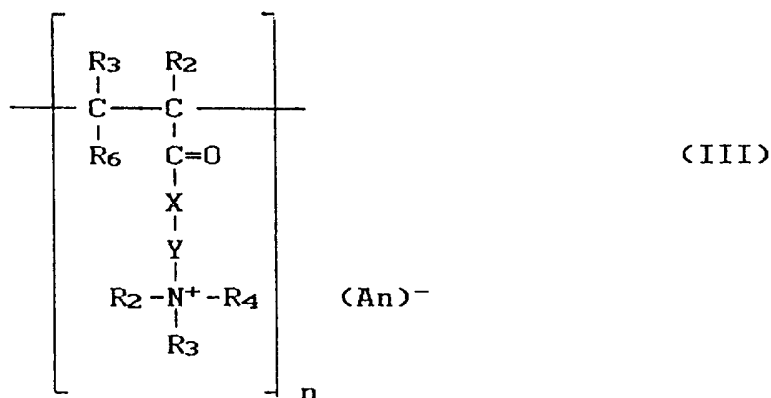
Je vhodné, když vodná suspenze podle vynálezu obsahuje sloučeniny obecného vzorce II, v němž substituent Z je zcela neutralizovaný, když kationty jsou dvouvalentní kationty, třívalentní kationty, NH_4^+ , primární, sekundární nebo terciární aminy nebo kvarterní amoniové ionty.

Vodná suspenze podle vynálezu při jeho jiném provedení obsahuje sloučeniny obecného vzorce II, v němž substituent Z je neneutralizovaný.

Při dalším provedení vynálezu obsahuje vodná suspenze polyelektrolyty s molárním poměrem aniontového náboje ke kationtovému náboji v rozsahu 55:45 až 51:49.

Jiné provedení vynálezu představuje vodná suspenze, která obsahuje polyelektrolyty, jež všechny jsou s neutralizačním stupněm aniontové složky, s výjimkou čistých kationtových elektrolytů, v rozsahu 0,1 až 100 mol % při neutralizaci kationty alkalických zemin.

Dalším provedením vynálezu je vodná suspenze, která jako kationtový elektrolyt obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce III

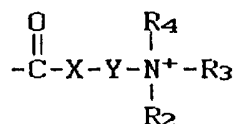


v němž

R_1 , R_5 a R_6 značí H, a/nebo

R_1 až R_5 značí C_{1-6} alkyl a/nebo C_6 aryl,

R_5 je popřípadě skupina



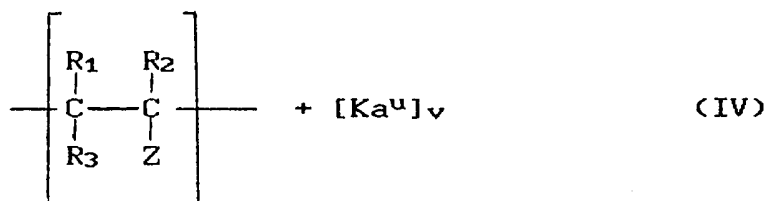
v níž X je O a/nebo NH,

Y je $-CH_2-$ až $-C_5H_{10}-$,

n je 20 až 3 000 a

$(An)^-$ je chlorid a/nebo bromid a/nebo jodid a/nebo $CH_3SO_4^-$ a/nebo dusitan.

Ještě jiným provedením vynálezu je vodná suspenze, která jako aniontový částečně neutralizovaný polyelektrolyt obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce IV



v němž

Z je $-COOH$ a/nebo $-(CH_2)_nCOOH$ a/nebo $-(CH_2)_n-SO_2OH$ a/nebo p-fenylen- $-SO_2OH$ a/nebo kyslá esterová skupina kyseliny fosforečné,

R_1 je H nebo CH_3 ,

R_2 a R_3 značí H a/nebo C_{1-6} alkyl a/nebo C_6 aryl, a R_2 nebo R_3 popřípadě značí Z, je-li Z skupina $-COOH$,

u je náboj +I a/nebo +II a/nebo +III,

Ka je iont alkalického kovu a/nebo kovu alkalické zeminy,
 w je 59 až 95 mol % pro počet Z v monomeru,
 v je 5 až 41 mol % děleno u a
 n je 1 až 12.

Dalším provedením vynálezu je vodná suspenze, která obsahuje aniontový polyelektrolyt a/nebo amfoterní aniontový polyelektrolyt, v nichž je 1 až 70 mol % kyselých skupin neutralizovaných, specifická viskozita "Eta" částečně neutralizovaného aniontového polyelektrolytu a/nebo amfoterního aniontového polyelektrolytu ve směsi s kationtovým a/nebo amfoterním kationtovým polyelektrolytem, měřená ve formě úplné soli, je v rozsahu 0,2 až 1,0 a stupeň polymerace kationtového polyelektrolytu a/nebo amfoterního kationtového polyelektrolytu ve směsi s částečně neutralizovaným aniontovým polyelektrolytem a/nebo amfoterním aniontovým částečně neutralizovaným polyelektrolytem, měřený mezní viskozitou, je v rozsahu 5 až 50 ml/g a mezní viskozita kationtového a/nebo amfoterního kationtového polyelektrolytu, požívaného ve vodné suspenzi, je v rozsahu 9,2 až 48,5 ml/g.

Vodná suspenze podle vynálezu s výhodou obsahuje amfoterní aniontový a amfoterní neutrální a amfoterní kationtový polyelektrolyt se stupněm polymerace v rozsahu 5 až 150 mPa.s, měřený viskozitou.

Vodná suspenze podle vynález výhodně obsahuje 97,0 až 99,97 % hmotnostních minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů nebo vody a 0,03 až 3,0 % hmotnostní amfoterních polyelektrolytů s obsahem tuhých látek 60 až 80 % hmotnostních, vztaženo jednotlivě na suchý materiál a suché plnivo a suchý pigment.

Při dalším provedení vynálezu vodná suspenze obsahuje 97,0 až 99,89 % hmotnostních minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů a vodu a 0,11 až 3,0 % hmotnostních směsi kationtových a/nebo amfoterních kationtových a částečně neutralizovaných aniontových a/nebo částečně neutralizovaných amfoterních aniontových polyelektrolytů s obsahem tuhých látek 60 až 80 % hmotnostních, vztaženo jednotlivě na suchý minerál a suché plnivo a suchý pigment.

Ještě jiné provedení vynálezu představuje vodná suspenze, která obsahuje minerály a/nebo plniva a/nebo pigmenty, obsahující prvky druhé a/nebo třetí hlavní skupiny a/nebo čtvrté podskupiny periodické soustavy prvků.

Vodná suspenze podle vynálezu s výhodou jako minerály a/nebo plniva a/nebo pigmenty obsahuje přírodní uhličitan vápenatý, srážený uhličitan vápenatý a/nebo mramor, křídou, dolomit a/nebo dolomit obsahující uhličitan vápenatý.

Předmětem vynálezu je rovněž způsob výroby vodné suspenze podle vynálezu. Podstata tohoto způsobu je v tom, že se

a) vodná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů mele za vlhka se směsí dispergovadel a se směsí látek usnadňujících mletí, přičež se k ní přidají

b) před mletím amfoterní polyelektrolyty podle vynálezu, nebo

c) část amfoterních polyelektrolytů podle vynálezu se přidá před mletím a

d) část amfoterních polyelektrolytů podle vynálezu se přidá během mletí, a/nebo

e) část amfoterních polyelektrolytů podle vynálezu se přidá po umletí, nebo se

a) vodná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů mele za mokra společně se směsí dispergovadel a směsí pomocných látek usnadňujících mletí, přičemž se

b) před mletím přidá část částečně neutralizovaných aniontových a/nebo částečně neutralizovaných amfoterních aniontových polyelektrolytů a

c) během mletí se přidá část částečně neutralizovaných aniontových a/nebo částečně neutralizovaných amfoterních aniontových polyelektrolytů, a/nebo

d) se část částečně neutralizovaných aniontových a/nebo částečně neutralizovaných amfoterních aniontových polyelektrolytů přidá po mletí a

e) kationtový a/nebo amfoterní kationtový polyelektrolyt se přidá před mletím, nebo se přidá

f) část kationtových a/nebo amfoterních kationtových

polyelektrolytů před mletím a

g) část kationtových a/nebo amfoterních kationtových polyelektrolytů se přidá během mletí, a/nebo

h) část kationtových a/nebo amfoterních kationtových polyelektrolytů se přidá po umletí.

Předmětem tohoto vynálezu je dále použití vodné suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů při výrobě papíru, popřípadě úpravě jeho povrchu, pigmentování povrchu papíru v klíčicím lisu stroje na výrobu papíru a při promazávání papíru, v předběžném promazávání, popřípadě v krycím promazávání při postupu promazávání, při broušení dřeva k zabránění jeho porušování, v promazávacím odpadu k zabránění jeho porušování, ke kontrole pryskyřice (smoly) v papírenské kaši, v koloběhu vody papírenského stroje ke snížení potřeby chemického kyslíku, v čeřicím zařízení při úpravě odpadní vody, k vyvločkování aniontově stabilizovaných suspenzí pigmentů a/nebo minerálů a/nebo plniv ve výrobě papíru nebo k vyvločkování a immobilizaci natíraných barev při natírání.

~~neutralizovaných anionických polyelektrolytů a/nebo jeden nebo více částečně neutralizovaných amfoterních anionických polyelektrolytů, u kterých ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně záporný náboj, přičemž částice plniv a/nebo pigmentů a/nebo minerálů nesou proti vnějšku neutrální nebo kladný náboj.~~

Překvapivá a nepředvídatelná byla ta skutečnost, že amfoterní polyelektrolyty podle vynálezu, u kterých částice plniv a/nebo pigmentů a/nebo minerálů nesou proti vnějšku právě neutrální nebo kladné náboje, poskytují, na rozdíl od stavu techniky, po dlouhou dobu velmi dobrou viskozitní stabilitu při nízké viskozitě a přesto nevykazují sedimentaci minerálních částic ačkoliv se nemichají.

V dalším textu budou amfoterní polyelektrolyty, u kterých počet záporných nábojů anionických monomerních jednotek je roven počtu kladných nábojů kationických monomerních jednotek a amfoterní kationické polyelektrolyty a amfoterní anionické polyelektrolyty krátce označeny jako amfoterní polyelektrolyty podle vynálezu. Amfoterní polyelektrolyty, u kterých počet záporných nábojů anionických monomerních jednotek je roven počtu kladných nábojů kationických monomerních jednotek budou krátce označeny jako "amfoterní".

V rámci vynálezu může být výhodné, když alespoň část amfoterních polyelektrolytů je částečně neutralizována.

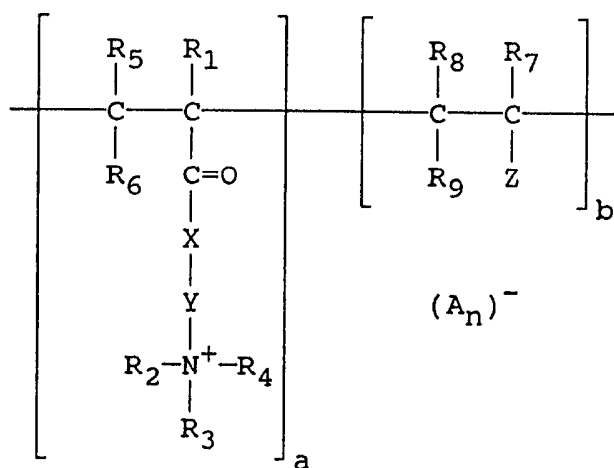
Výhodně nese amfoterní anionický a amfoterní kationický polyelektrolyt a amfoterní polyelektrolyt, v nichž počet záporných nábojů anionických monomerních jednotek je shodný s počtem kladných nábojů kationických monomerních jednotek, funkční skupinu, která způsobuje kladný náboj, v substituentu ethylenického hlavního řetězce.

Dále je výhodné, když substituent nesoucí kationický náboj je vázán na hlavní řetězec skupinou $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ \text{---C---N---} \end{array}$ nebo $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C---O---} \end{array}$.

Zejména je vhodná prvně jmenovaná skupina.

Dále je výhodné, když amfoterní polyelektrolyty podle vynálezu obsahují kvarterní amoniové skupiny, karboxylové skupiny a/nebo zbytky kyseliny sulfonové a/nebo kyselé esterové skupiny kyseliny fosforečné.

Výhodné jsou jako amfoterní polyelektrolyty podle vynálezu jedna nebo více sloučenin ze skupiny následujících sloučenin odpovídajících obecnému vzorci:



a $(\text{A}_n)^-$ může být chlorid a/nebo bromid a/nebo jodid a/nebo HSO_4^- a/nebo CH_3SO_4^- a/nebo dusitan, přičemž

R_1 , R_5 , R_6 a R_7 přednostně znamenají vodík a/nebo

- R_1 až R_7 může být alkyl, přednostně $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ alkyl, zvláště výhodně $\text{C}_1 - \text{C}_6$, optimálně $-\text{CH}_3$ a/nebo

- aryl, přednostně 6ti členný kruh, zvláště výhodně nesubstitovaný 6ti členný kruh,

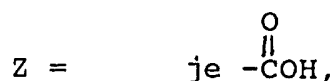
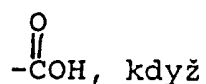
R_8 a R_9 může být

- H a/nebo

- alkyl, přednostně $\text{C}_1 - \text{C}_{18}$ alkyl, zvláště výhodně $\text{C}_1 - \text{C}_6$, optimálně $-\text{CH}_3$ nebo H

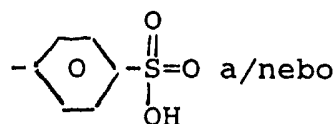
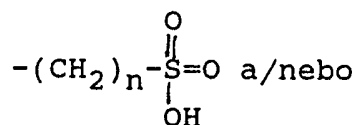
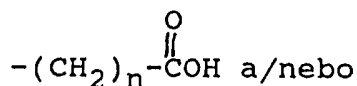
- aryl, přednostně 6ti členný kruh, zvláště
nesubstituovaný 6ti členný kruh,

R_8 nebo R_9 může také být



$X = \text{O}$ a/nebo N-H ,

$Y = -\text{CH}_2-$ až $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$,



kyselý zbytek esteru kyseliny fosforečné a

n může být 1 - 18.

Z může být částečně neutralizován jedno, dvoj a/nebo trojmocnými kationty.

Podle vynálezu jsou výhodné kationty alkalických kovů a/nebo alkalických zemin a/nebo kovů alkalických zemin, přičemž kationty alkalických zemin mají přednost. Zejména výhodné jsou Ca^{++} a/nebo Mg^{++} a/nebo Sr^{++} , obzvláště výhodné jsou Ca^{++}

a/nebo Mg^{++} .

Neutralizační stupeň Z je v rozmezí od 1 do 99 mol %, výhodně od 50 do 98 mol %, přednostně od 70 do 97 mol % a zejména má přednost 95 mol %, vztaženo vždy na Z v b.

Při neutralizaci jednomocným kationtem jako K^+ a/nebo Na^+ a/nebo Li^+ činí neutralizační stupeň Z 1 až 99 mol %, výhodně 1 až 50 mol %, přednostně 1 až 25 mol % a obzvlášť přednostně 25 mol %, vztaženo vždy na Z v b.

Z může být také plně neutralizováno, když je kationt dvoj- a/nebo trojvazný nebo se jedná o NH_4^+ , prim., sek., terc. aminy a/nebo kvarterní amoniové ionty, přičemž NH_4^+ způsobuje nepříjemně obtěžující zápach a může být zdraví škodlivý.

Z může být také nezneutralizovaný.

Když R_8 nebo R_9 neznamenají $-\text{COOH}$, a když jsou použity amfoterní anionické polyelektrolyty v kombinaci s amfoterními kationickými polyelektrolyty a částice jsou tak neutrální nebo vykazují kladné povrchové náboje, jsou a a b v následujících poměrech:

amfoterní anionický	amfoterní	amfoterní kationický
a = 5-49 mol %	a = 50 mol %	a = 51-99 mol %
b = 51-95 mol %	b = 50 mol %	b = 49-1 mol %

kde $n = 1-18$

a (A_n^-) může být chlorid a/nebo bromid a/nebo jodid,
a/nebo HSO_4^- a/nebo $CH_3SO_4^-$ a/nebo dusitan.

Dále jsou výhodné následující směsi:

amfoterní anionický	amfoterní	amfoterní kationický
a = 47-49 mol %	a = 50 mol %	a = 51-80 mol %
b = 51-53 mol %	b = 50 mol %	b = 49-20 mol %

kde $n = 1-18$

a (A_n^-) může být chlorid a/nebo bromid a/nebo jodid,
a/nebo HSO_4^- a/nebo $CH_3SO_4^-$ a/nebo dusitan.

Když R_8 nebo R_9 je $-COOH$ a když jsou použity amfoterní anionické polyelektrolyty v kombinaci s amfoterními kationickými polyelektrolyty a částice jsou tak neutrální nebo

vykazují kladné povrchové náboje, jsou a a b v následujících poměrech:

amfoterní anionický	amfoterní	amfoterní kationický
a = 10-66 mol %	a = 66,66 mol %	a = 67-99 mol %
b = 34-90 mol %	b = 33,33 mol %	b = 1-33 mol %

kde $n = 1-18$

a (A_n^-) může být chlorid a/nebo bromid a/nebo jodid,
a/nebo HSO_4^- a/nebo $CH_3SO_4^-$ a/nebo dusitan.

Dále jsou výhodné následující směsi:

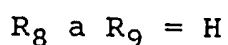
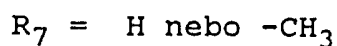
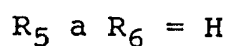
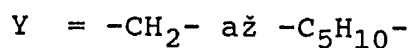
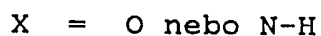
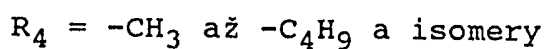
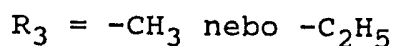
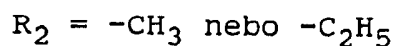
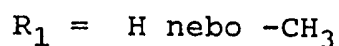
amfoterní anionický	amfoterní	amfoterní kationický
a = 64-66 mol %	a = 66,66 mol %	a = 67-90 mol %
b = 34-36 mol %	b = 33,33 mol %	b = 10-33 mol %

kde $n = 1-18$

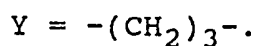
a (A_n^-) může být chlorid a/nebo bromid a/nebo jodid,
a/nebo HSO_4^- a/nebo $CH_3SO_4^-$ a/nebo dusitan.

Zvláště výhodné je, že amfoterní polyelektrolyty podle

vynálezu jsou sloučeniny, které odpovídají tomuto obecnému vzorci, kde



Naprosto nejvýhodnější je, když (A_n^-) je Cl^- a



Podle vynálezu znamená amfoterní anionický, že převažují anionické náboje v amfoterních polyelektrolytech nad kationickými náboji.

Amfoterní kationický znamená, že kationické náboje v amfoterních polyelektrolytech převažují nad anionickými náboji.

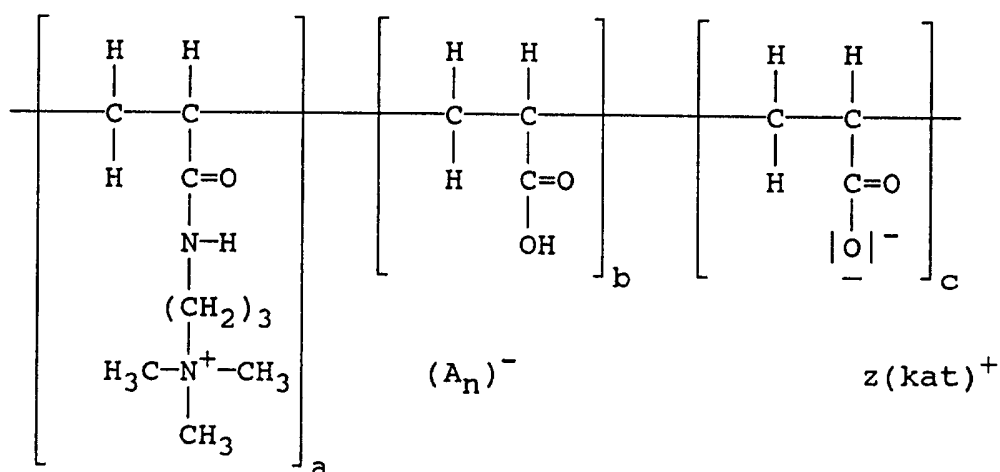
Amfoterní lehce anionický, popřípadě kationický znamená

podle vynálezu, že v amfoterních polyelektrolytech jsou jen nepatrné přebytečné kladné resp. záporné náboje. Amfoterní lehce anionický znamená že poměr anionického náboje ke kationickému náboji je v rozmezí 55 : 45 až 51 : 49 mol %.

Amfoterní lehce kationický znamená že poměr anionického náboje ke kationickému náboji je v rozmezí 45 : 55 až 49 : 51 mol %.

Je třeba poukázat na to, že výrazy "slabě" a "lehce" se v této přihlášce používají synonymně.

Zvláště příznivé jsou polyelektrolyty podle následujícího vzorce



$$z = \frac{c}{\text{mocenství (Kat)}^+} \quad \text{když } c = 0, \text{ pak } z = 0$$

Kde $(\text{Kat})^+$ = Kationty alkalických kovů a/nebo alkalických zemin
a/nebo kovů alkalických zemin a/nebo aminy a/nebo
alkanolaminy a/nebo kvarterní amoniové kationty

$(A_n)^-$ = chlorid, bromid, jodid, HSO_4^- , CH_3SO_4^- a/nebo
dusitan

a kde jsou poměry a a b a c v polyelektrolytech podle vynálezu
následující:

amfoterní	amfoterní	amfoterní
lehce anionický		kationický
a = 49-47 mol %	a = 50 mol %	a = 51-80 mol %
b+c = 51-53 mol %	b+c = 50 mol %	b+c = 49-20 mol %

kde $n = 1-18$

Zvláště výhodné jsou polyelektrolyty podle tohoto obecného
vzorce,

Kde $(\text{Kat})^+$ = Kationty alkalických kovů a/nebo alkalických zemin

$(A_n)^- = \text{chlorid, bromid, jodid, HSO}_4^-, \text{CH}_3\text{SO}_4^- \text{ a/nebo dusitan}$

a kde jsou poměry a a b a c v polyelektrolytech podle vynálezu následující:

amfoterní	amfoterní	amfoterní
lehce anionický		kationický
a = 49-48 mol %	a = 50 mol %	a = 51-70 mol %
b+c = 51-52 mol %	b+c = 50 mol %	b+c = 49-30 mol %

$$a \text{ kde } z = \frac{c}{\text{mocenství (Kat)}^+}$$

Dále jsou a a b a c v polyelektrolytech podle vynálezu výhodně

v následujících poměrech:

amfoterní	amfoterní	amfoterní
lehce anionický		kationický
a = 49-47 mol %	a = 50 mol %	a = 51-80 mol %
	b = 0-50 mol %	
b+c = 51-53 mol %	c = 50-0 mol %	b+c = 49-20 mol %

Zvláště výhodné jsou polyelektrolyty podle tohoto obecného vzorce,

Kde $(\text{Kat})^+$ = Kationty alkalických zemin

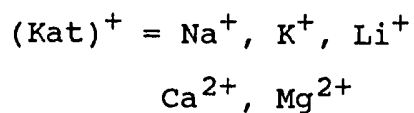
$(\text{A}_n)^-$ = chlorid, bromid, jodid, HSO_4^- , CH_3SO_4^- a/nebo dusitan

a kde jsou poměry a a b a c v polyelektrolytech podle vynálezu následující:

amfoterní lehce anionický	amfoterní	amfoterní kationický
a = 49-48 mol %	a = 50 mol %	a = 51-70 mol %
	b = 0-25 mol %	
b+c = 51-52 mol %	c = 25-50 mol %	b+c = 49-30 mol %

$$a \text{ kde } z = \frac{c}{\text{mocenství } (\text{Kat})^+}$$

Dále jsou výhodné polyelektrolyty tohoto obecného vzorce, kde



$(\text{A}_n)^-$ = chlorid, bromid, jodid, HSO_4^- , CH_3SO_4^- a/nebo dusitan

a kde jsou poměry a a b a c v polyelektrolytech podle vynálezu následující:

amfoterní lehce anionický	amfoterní	amfoterní kationický
a = 49-48,5 mol %	a = 50 mol %	a = 51-60 mol %
b+c = 51-51,5 mol %	b+c = 50 mol %	b+c = 49-40 mol %

$$a \text{ kde } z = \frac{c}{\text{mocenství (Kat)}^+}$$

Naprosto nejpriznivějších výsledků se dosáhne s polyelektrolyty podle vynálezu, odpovídajících tomuto obecnému vzorci v němž

$(\text{Kat})^+ = \text{kationty alkalických kovů}$

$(\text{A}_n)^- = \text{halogenidové anionty}$

a kde jsou poměry a a b a c v polyelektrolytech podle vynálezu následující:

amfoterní lehce anionický	amfoterní	amfoterní kationický
a = 49 mol %	a = 50 mol %	a = 51 mol %
b = 51 mol %	b = 50 mol %	b = 49 mol %
c = < 1 mol %	c = < 1 mol %	c = < 1 mol %

$$a \text{ kde } z = \frac{c}{\text{mocenství (Kat)}^+}$$

Dále jsou výhodné polyelektrolyty obecného vzorce, kde

amfoterní lehce anionický	amfoterní	amfoterní kationický
$a = 49-48,5 \text{ mol } \%$	$a = 50 \text{ mol } \%$	$a = 51-60 \text{ mol } \%$
	$b = 0-10 \text{ mol } \%$	
$b+c = 51-51,5 \text{ mol } \%$	$c = 40-50 \text{ mol } \%$	$b+c = 49-40 \text{ mol } \%$

$$a \text{ kde } z = \frac{c}{\text{mocenství (Kat)}^+}$$

Naprosto nejpriznivějších výsledků se dosáhne s polyelektrolyty podle vynálezu, odpovídajících tomuto obecnému vzorci, v němž

$(\text{Kat})^+ = \text{kationty alkalických zemin}$

$(A_n)^- = \text{halogenidové ionty}$

a kde jsou poměry a a b a c v polyelektrolytech podle vynálezu následující:

amfoterní lehce anionický	amfoterní	amfoterní kationický
a = 49 mol %	a = 50 mol %	a = 51 mol %
b = 2 mol %	b = 2 mol %	b = 2 mol %
c = 49 mol %	c = 48 mol %	c = 47 mol %

$$a \text{ kde } z = \frac{c}{\text{mocenství (Kat)}^+}$$

Výhodné jsou dále směsi amfoterních kationických polyelektrolytů a amfoterních polyelektrolytů, u nichž počet kationických monomerních jednotek je roven počtu anionických monomerních jednotek, podle shora uvedeného obecného vzorce, kde

$(\text{Kat})^+ =$ Kationty alkalických kovů a/nebo alkalických zemin a/nebo kovů alkalických zemin a/nebo aminů a/nebo alkanolaminů a/nebo kvarterní amoniové kationty

$(A_n)^- =$ chlorid, bromid, jodid, HSO_4^- , CH_3SO_4^- a/nebo dusitan a kde jsou poměry a a b a c v polyelektrolytech podle vynálezu následující:

amfoterní	amfoterní kationický
a = 50 mol %	a = 70-99 mol %
b+c = 50 mol %	b+c = 30-1 mol %

Ve směsi podle vynálezu jsou dále výhodné poměry
a a b a c polyelektrolytů podle výše uvedeného obecného vzorce:

amfoterní	amfoterní
	kationický
a = 50 mol %	a = 75-98 mol %
b+c = 50 mol %	b+c = 25-2 mol %,

přednost mají:

amfoterní	amfoterní
	kationický
a = 50 mol %	a = 80-97 mol %
b+c = 50 mol %	b+c = 20-3 mol %,

dále mají přednost:

amfoterní	amfoterní
	kationický
a = 50 mol %	a = 90-96 mol %
b+c = 50 mol %	b+c = 10-4 mol %,

zejména mají přednost:

amfoterní	amfoterní
	kationický
$a = 50 \text{ mol } \%$	$a = 95 \text{ mol } \%$
$b+c = 50 \text{ mol } \%$	$b+c = 5 \text{ mol } \%$.

Výhodné jsou dále směsi amfoterních lehce anionických a amfoterních kationických polyelektrolytů podle shora uvedeného obecného vzorce, kde

$(\text{Kat})^+ =$ Kationty alkalických kovů a/nebo alkalických zemin a/nebo alkalických kovů a/nebo aminů a/nebo alkanolaminů a/nebo kvarterní amoniové kationty

$(\text{A}_n)^- =$ chlorid, bromid, jodid, HSO_4^- , CH_3SO_4^- a/nebo dusitan

a kde jsou poměry a a b a c v polyelektrolytech podle vynálezu následující:

amfoterní	amfoterní
lehce anionický	kationický
$a = 47-49 \text{ mol } \%$	$a = 70-99 \text{ mol } \%$
$b+c = 51-53 \text{ mol } \%$	$b+c = 30-1 \text{ mol } \%$,

lépe:

amfoterní
lehce anionický
 $a = 48-49 \text{ mol } \%$
 $b+c = 51-52 \text{ mol } \%$

amfoterní
kationický
 $a = 75-98 \text{ mol } \%$
 $b+c = 25-2 \text{ mol } \%$,

přednost mají:

amfoterní
lehce anionický
 $a = 48,5-49 \text{ mol } \%$
 $b+c = 51-51,5 \text{ mol } \%$

amfoterní
kationický
 $a = 80-97 \text{ mol } \%$
 $b+c = 20-3 \text{ mol } \%$,

zejména mají přednost:

amfoterní
lehce anionický
 $a = 49 \text{ mol } \%$
 $b+c = 51 \text{ mol } \%$

amfoterní
kationický
 $a = 95 \text{ mol } \%$
 $b+c = 5 \text{ mol } \%$.

Výhodné jsou dále směsi amfoterních lehce kationických a amfoterních kationických polyelektrolytů podle shora uvedeného obecného vzorce, kde

$(\text{Kat})^+ = \text{Kationty alkalických kovů a/nebo alkalických zemin}$

a/nebo kovů alkalických zemin a/nebo aminů a/nebo
alkanolaminů a/nebo kvarterní amoniové kationty

$(A_n)^- =$ chlorid, bromid, jodid, HSO_4^- , $CH_3SO_4^-$ a/nebo dusitan

a kde jsou poměry a a b a c v polyelektrolytech podle vynálezu
následující:

amfoterní
lehce kationický
a = 51-53 mol %
b+c = 49-47 mol %

amfoterní
kationický
a = 80-97 mol %
b+c = 20-3 mol %,

přednost mají:

amfoterní
lehce kationický
a = 51-52 mol %
b+c = 49-48 mol %

amfoterní
kationický
a = 90-96 mol %
b+c = 10-4 mol %,

zejména mají přednost:

amfoterní
lehce kationický
a = 51 mol %
b+c = 49 mol %

amfoterní
kationický
a = 95 mol %
b+c = 5 mol %.

Výhodný je neutralizační stupeň anionických komponent v amfoterních kationických a amfoterních slabě anionických a amfoterních slabě kationických a amfoterních polyelektrolytech s kationty kovů alkalických zemin, zvláště s Ca^{++} a/nebo Mg^{++} , 0,1 až 100 mol %, lépe 50 až 100 mol %, a přednostně 70 až 99 mol %, nejlépe 98 mol %, nebo anionické komponenty nejsou neutralizované.

Výhodný je neutralizační stupeň anionických komponent v amfoterních kationických a amfoterních slabě anionických a amfoterních slabě kationických a amfoterních polyelektrolytech s jednovaznými kationty 0,1 až 100 mol %, lépe 0,1 až 50 mol % a přednostně 0,1 až 39 mol %, nebo 0,1 až 30 mol %, dále přednostně 0,1 až 35 mol %, nebo 0,1 až 25 mol %, nebo 0,1 až 15 mol % a nejlépe < 1 mol %, nebo anionické komponenty nejsou neutralizované. Když jsou použity dvojmocné kationty jako Ca^{++} a Mg^{++} , pak je přednostně neutralizační stupeň > 90 %. Neutralizační stupeň > 90 % s Ca^{++} je přitom podle vynálezu lepší než neutralizační stupeň < 1 % s Na^+ .

Je výhodné, že polymerační stupeň polyelektrolytů podle vynálezu měřený jejich viskozitou ve vodném roztoku při 32 % -ní koncentraci je v rozmezí od 5 mPa.s do 150 mPa.s.
Obzvláště výhodná je viskozita v rozmezí od 15 mPa.s do 100 mPa.s,

příčemž rozmezí od 25 mPa.s do 70 mPa.s má zejména přednost.

U směsi amfoterních kationických polyelektrolytů a amfoterních lehce kationických polyelektrolytů a/nebo amfoterních polyelektrolytů a/nebo amfoterních lehce anionických polyelektrolytů je dále výhodné, že polymerační stupeň amfoterních kationických polyelektrolytů, měřený jejich mezní viskozitou, je v rozmezí od 5 ml/g do 50 ml/g, přednostně v rozmezí od 15 ml/g do 40 ml/g, zejména přednostně od 25 ml/g do 35 ml/g a polymerační stupeň amfoterních lehce kationických polyelektrolytů a amfoterních polyelektrolytů a amfoterních lehce anionických polyelektrolytů, měřený jejich viskozitou ve vodném roztoku při 32 hmot. %ní koncentraci, je v rozmezí od 5 do 150 ml/g, přednostně od 15 do 100 ml/g, obzvláště výhodně od 25 do 70 ml/g.

Výhodně obsahuje dispergační činidlo jeden nebo více amfoterních polyelektrolytů, u nichž počet záporných nábojů v anionických monomerních jednotkách je roven počtu kladných nábojů v kationických monomerních jednotkách.

Výhodně obsahuje dispergační činidlo směs jednoho nebo více amfoterních polyelektrolytů a jednoho nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů, u nichž nesou ne neutrální monomerní jednotky převážně kladné náboje.

Výhodně obsahuje dispergační činidlo směs jednoho nebo více amfoterních polyelektrolytů a jednoho nebo více amfoterních, lehce kationických polyelektrolytů, u nichž nesou ne neutrální monomerní jednotky převážně kladné náboje.

Výhodně obsahuje dispergační činidlo směs jednoho nebo více amfoterních polyelektrolytů a jednoho nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně kladné náboje a jednoho nebo více amfoterních anionických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně záporné náboje.

Výhodně obsahuje dispergační činidlo směs jednoho nebo více amfoterních polyelektrolytů a jednoho nebo více amfoterních, lehce kationických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně kladné náboje a jednoho nebo více amfoterních anionických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně záporné náboje.

Výhodně obsahuje dispergační činidlo směs jednoho nebo více amfoterních polyelektrolytů a jednoho nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně kladné náboje a jednoho nebo

více amfoterních, lehce anionických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně záporné náboje.

Výhodně obsahuje dispergační činidlo směs jednoho nebo více amfoterních polyelektrolytů a jednoho nebo více amfoterních, lehce kationických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně kladné náboje a jednoho nebo více amfoterních, lehce anionických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně záporné náboje.

Výhodně obsahuje dispergační činidlo jeden nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně kladné náboje.

Výhodně obsahuje dispergační činidlo jeden nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů a jeden nebo více amfoterních, lehce kationických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně kladné náboje.

Výhodně obsahuje dispergační činidlo jeden nebo více amfoterních, lehce kationických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně kladné náboje.

Dále výhodně obsahuje dispergační činidlo směs jednoho

nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně kladné náboje a jednoho nebo více amfoterních anionických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně záporné náboje.

Dále výhodně obsahuje dispergační činidlo směs jednoho nebo více amfoterních lehce kationických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně kladné náboje a jednoho nebo více amfoterních anionických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně záporné náboje.

Dále výhodně obsahuje dispergační činidlo směs jednoho nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně kladné náboje a jednoho nebo více amfoterních lehce anionických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně záporné náboje.

Dále výhodně obsahuje dispergační činidlo směs jednoho nebo více amfoterních, lehce kationických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně kladné náboje a jednoho nebo více amfoterních lehce anionických

polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně záporné náboje.

Dále výhodně obsahuje dispergační činidlo směs jednoho nebo více amfoterních polyelektrolytů a jednoho nebo více amfoterních, lehce anionických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně záporné náboje.

Dále výhodně obsahuje dispergační činidlo jeden nebo více amfoterních lehce anionických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně záporné náboje.

Částice plniva vykazují při použití amfoterních, lehce anionických polyelektrolytů přes lehký přebytek : : záporného náboje (karboxylové skupiny) neutrální, popřípadě lehce pozitivní povrchový náboj. To je pravděpodobně tím, že část karboxylových skupin je tak silně neutralizována Ca^{++} ionty, že tyto více nedisociují, a proto působí proti vnějšku neutrálně. Tím převažují disociované kationické skupiny a částice plniva nevykazují, přes přebytek karboxylových skupin ve vlastním dispergačním činidle, negativní náboj.

Toto je zejména případ při poměru 51 až 53 mol % karboxylových skupin ku 47 až 49 mol % kvarterních amoniových skupin v molekule polymeru.

Dále má přednost poměr 51 až 52 mol % karboxylových skupin ku 49 až 48 mol % kvarterních amoniových skupin v molekule polymeru.

Zejména má přednost poměr 51 mol % karboxylových skupin ku 49 mol % kvarterních amoniových skupin v molekule polymeru.

Přednostně obsahuje dispergační činidlo 0 až 100 hmot. % prvních amfoterních polyelektrolytů a 100 až 0 hmot. % druhých amfoterních polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo směs 0,1 až 99,9 hmot. % jednoho nebo více amfoterních polyelektrolytů a 99,9 až 0,1 hmot. % jednoho nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů.

Obzvlášť přednostně obsahuje dispergační činidlo směs 50 až 99,9 hmot. %, popřípadě 80 až 99,9 hmot. %, popřípadě 10 až 50 hmot. %, popřípadě 10 až 30 hmot. %, jednoho nebo více amfoterních polyelektrolytů a 0,1 až 50 hmot. %, popřípadě 0,1 až 20 hmot. %, popřípadě 50 až 90 hmot. %, popřípadě 70 až 90 hmot. %, jednoho nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo směs 0,1 až 99,9 hmot. % jednoho nebo více amfoterních polyelektrolytů a 99,9 až 0,1 hmot. % jednoho nebo více amfoterních lehce kationických polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo směs 0,1 až 99,8 hmot. % jednoho nebo více amfoterních polyelektrolytů a 0,1 až 99,8 hmot. %, přednostně 0,1 až 49,8 hmot. % jednoho nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů a 0,1 až 99,8 hmot. %, přednostně 0,1 až 49,8 hmot. % jednoho nebo více amfoterních anionických polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo směs 0,1 až 20 hmot. % jednoho nebo více amfoterních polyelektrolytů a 60 až 79,9 hmot. % jednoho nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů a 0,1 až 20 hmot. % jednoho nebo více amfoterních anionických polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo směs 0,1 až 99,8 hmot. % jednoho nebo více amfoterních polyelektrolytů a 0,1 až 99,8 hmot. %, přednostně 0,1 až 49,8 hmot. % jednoho nebo více amfoterních lehce kationických polyelektrolytů a 0,1 až 99,8 hmot. %, přednostně 0,1 až 49,8 hmot. % jednoho nebo více amfoterních anionických

polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo směs 0,1 až 99,8 hmot. % jednoho nebo více amfoterních polyelektrolytů a 0,1 až 99,8 hmot. %, přednostně 0,1 až 49,8 hmot. % jednoho nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů a 0,1 až 99,8 hmot. %, přednostně 0,1 až 49,8 hmot. % jednoho nebo více amfoterních lehce anionických polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo směs 0,1 až 99,8 hmot. % jednoho nebo více amfoterních polyelektrolytů a 0,1 až 99,8 hmot. % jednoho nebo více amfoterních lehce kationických polyelektrolytů a 0,1 až 99,8 hmot. % jednoho nebo více amfoterních lehce anionických polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo 0 až 100 hmot. % prvních amfoterních kationických polyelektrolytů a 0 až 100 hmot. % druhých amfoterních kationických polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo 0,1 až 99,9 hmot. % prvních amfoterních lehce kationických polyelektrolytů a 0,1 až 99,9 hmot. % druhých amfoterních lehce

kationických polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo 50 až 99,9 hmot. %, popřípadě 70 až 99,9 hmot. % jednoho nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů a 0,1 až 50 hmot. %, popřípadě 0,1 až 30 hmot. % jednoho nebo více amfoterních anionických polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo směs 90 až 99,9 hmot. %, popřípadě 75 až 90 hmot. %, popřípadě 80 hmot. % jednoho nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů a 0,1 až 10 hmot. %, popřípadě 25 až 10 hmot. %, popřípadě 20 hmot. % jednoho nebo více amfoterních anionických polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo směs 80 až 99,9 hmot. % jednoho nebo více amfoterních lehce kationických polyelektrolytů a 0,1 až 20 hmot. % jednoho nebo více amfoterních anionických polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo směs 0,1 až 99,9 hmot. % jednoho nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů a 99,9 až 0,1 hmot. % jednoho nebo více amfoterních lehce anionických polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo 50 až 99,9 hmot. %, popřípadě 70 až 90 hmot. %, popřípadě 75 hmot. % jednoho nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů a 0,1 až 50 hmot. %, popřípadě 10 až 30 hmot. %, popřípadě 25 hmot. % jednoho nebo více amfoterních lehce anionických polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo 0,1 až 99,9 hmot. % jednoho nebo více amfoterních lehce kationických polyelektrolytů a 99,9 až 0,1 hmot. % jednoho nebo více amfoterních lehce anionických polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo směs 0,1 až 99,9 hmot. %, popřípadě 50 až 99,9 hmot. % jednoho nebo více amfoterních polyelektrolytů a 0,1 až 99,9 hmot. %, popřípadě 0,1 až 50 hmot. % jednoho nebo více amfoterních lehce anionických polyelektrolytů.

Dále přednostně obsahuje dispergační činidlo 0 až 100 hmot. % prvních a 0 až 100 hmot. % druhých amfoterních lehce anionických polyelektrolytů.

Podle vynálezu obsahují minerály, popř. plniva, popř. pigmenty zejména prvky ze druhé a/nebo třetí hlavní skupiny a/nebo ze čtvrté vedlejší skupiny periodického systému prvků.

Vhodně se užívají minerály a/nebo plniva a/nebo pigmenty obsahující vápník a/nebo křemík a/nebo hliník a/nebo titan, přičemž přednost mají minerály a/nebo plniva a/nebo pigmenty obsahující uhličitan vápenatý. Zcela zvláštní přednost mají přírodní uhličitan vápenatý a/nebo precipitovaný uhličitan vápenatý a/nebo mramor a/nebo křída a/nebo dolomit a/nebo uhličitan vápenatý obsahující dolomit.

Vodná suspenze sestává přednostně z 97,0 hmot % až 99,97 hmot % minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů a vody a z 0,03 hmot % až 3,0 hmot % amfoterních polyelektrolytů podle vynálezu, s obsahem tuhé látky 60 až 80 hmot %, vztaženo na suchý minerál, popř. suché plnivo, popř. suchý pigment.

Dále je příznivé, když vodná suspenze sestává z 98,5 hmot % až 99,95 hmot % minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů a vody a z 0,05 hmot % až 1,5 hmot % amfoterních polyelektrolytů podle vynálezu, s obsahem tuhé látky 65 až 77 hmot %, vztaženo na suchý minerál, popř. suché plnivo, popř. suchý pigment.

Dobrého výsledku se dále dosáhne, když vodná suspenze sestává z 98,8 hmot %, až 99,90 hmot % minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů a vody a z 0,1 hmot % až 1,2 hmot % amfoterních polyelektrolytů podle vynálezu s obsahem tuhé látky

67 až 76 hmot % vztaženo na suchý minerál, popř. suché plnivo, popř. suchý pigment.

Vynikajících výsledků se dosáhne, když vodná suspenze sestává z 99,5 hmot %, popř. 98,8 hmot %, popř. 99,6 hmot % minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů a vody a z 0,5 hmot %, popř. 1,2 hmot %, popř. 0,4 hmot % amfoterních, proti vnějšku neutrálních polyelektrolytů s viskozitou 37 mPa.s při obsahu tuhé látky 72 hmot %, popř. 67 hmot % vztaženo na suchý minerál, popř. suché plnivo, popř. suchý pigment, takové granulometrie, že 70 hmot %, popř. 90 hmot %, popř. 60 hmot % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2 \mu\text{m}$.

Dále je výhodné, když vodná suspenze sestává z 97 až 99,89 hmot %, lépe 98,5 až 99,8 hmot %, lépe 99,2 až 99,65 hmot % minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů a vody a ze směsi dispergačních činidel amfoterních kationických a amfoterních lehce anionických a/nebo amfoterních a/nebo amfoterních lehce kationických polyelektrolytů v rozmezí 0,11 až 3,00 hmot %, lépe 0,2 až 1,5 hmot. %, lépe 0,35 až 0,8 hmot. %, vztaženo na obsah tuhých látek v rozmezí 60 až 80 hmot. %, přednostně 62 až 75 hmot. %, obzvláště 65 až 72 hmot. % vztaženo na suchý minerál, popř. suché plnivo, popř. suchý pigment.

Vynikajících výsledků se dosáhne, když vodná suspenze sestává z 99,6 hmot % minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů a vody a z 0,4 hmot. % shora uvedeného dispergačního směsného prostředku podle vynálezu.

Obzvlášť dobrých výsledků se dosáhne, když vodná suspenze sestává z 99,6 hmot % minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů a vody a z 0,4 hmot % směsného dispergačního prostředku sestávajícího z 0,35 hmot % amfoterních kationických polyelektrolytů obecného vzorce uvedeného na str. 21, kde $a = 95 \text{ mol } \%$ a $b = 5 \text{ mol } \%$ a $c = 0 \text{ mol } \%$, při mezní viskozitě od 27,3 ml/g a 0,1 hmot. % amfoterních polyelektrolytů obecného vzorce uvedeného na straně 21, kde $a = 50 \text{ mol } \%$ a $b = 50 \text{ mol } \%$ a $c = 0 \text{ mol } \%$, s viskozitou, měřenou ve 32 % ním vodném roztoku, 37 mPa.s, při obsahu tuhých látek 67 hmot %, kde 60 hmot % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2 \mu\text{m}$.

Dalším úkolem tohoto vynálezu je najít způsob, kterým je možno vyrobit vysoce koncentrovanou a při skladování stabilní suspenzi minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů mletím při vysokém obsahu tuhých látek, přičemž mletí a dispergace se provádí v jedné pracovní operaci.

Tento úkol byl vyřešen podle vynálezu tím, že byl připraven postup k přípravě vodných suspenzí, který je vyznačen

následujícími způsobovými kroky

- a) vodná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů se zamokra mele spolu s dispergačním a pomocným mlecím prostředkem podle vynálezu, přičemž
- b) amfoterní polyelektrolyty podle vynálezu se přidávají buď všechny před mletím nebo
- c) se část amfoterních polyelektrolytů podle vynálezu přidává před mletím a
- d) část amfoterních polyelektrolytů se přidává během mletí a/nebo
- e) část amfoterních polyelektrolytů se přidává po mletí.

Zvláště výhodný je způsob, při němž se přidávají

- a) amfoterní, lehce anionické a/nebo amfoterní polyelektrolyty všechny před mletím nebo
- b) se část amfoterních, lehce anionických a/nebo amfoterních polyelektrolytů přidává před mletím a

- c) část amfoterních, lehce anionických a/nebo amfoterních polyelektrolytů se přidává během mletí a/nebo
- d) část amfoterních, lehce anionických a/nebo amfoterních polyelektrolytů se přidává po mletí.

Dále je výhodný způsob, ve kterém

- a) se amfoterní a/nebo amfoterní kationické polyelektrolyty přidávají ~~zcela~~ {všechny} před mletím nebo
- b) část amfoterních a/nebo amfoterních kationických polyelektrolytů se přidává před mletím a
- c) část amfoterních a/nebo amfoterních kationických polyelektrolytů se přidává během mletí a/nebo
- d) část amfoterních a/nebo amfoterních kationických polyelektrolytů se přidává po mletí.

Zvláště výhodný je postup, ve kterém se přidává

- a) 50 až 100 hmot. % amfoterních, lehce anionických a/nebo amfoterních polyelektrolytů před mletím a

b) 0 až 50 hmot. % amfoterních, lehce anionických a/nebo amfoterních polyelektrolytů během mletí a/nebo

c) 0 až 50 hmot. % amfoterních, lehce anionických a/nebo amfoterních polyelektrolytů po mletí.

Dále je výhodný postup, ve kterém se přidává

a) 50 až 100 hmot. % amfoterních a/nebo amfoterních kationických polyelektrolytů před mletím a

b) 0 až 50 hmot. % amfoterních a/nebo amfoterních kationických polyelektrolytů během mletí a/nebo

c) 0 až 50 hmot. % amfoterních a/nebo amfoterních kationických polyelektrolytů po mletí.

Velmi dobrých výsledků se docílí, když se používá postup, ve kterém se přidává

a) 70 až 100 hmot. % amfoterních, lehce anionických a/nebo amfoterních polyelektrolytů před mletím a/nebo

b) 0 až 30 hmot. % amfoterních, lehce anionických a/nebo

amfoterních polyelektrolytů během mletí a/nebo

- c) 0 až 30 hmot. % amfoterních, lehce anionických a/nebo amfoterních polyelektrolytů po mletí.

Dále je výhodný postup, ve kterém se přidává

- a) 70 až 100 hmot. % amfoterních a/nebo amfoterních kationických polyelektrolytů před mletím a

- b) 0 až 30 hmot. % amfoterních a/nebo amfoterních kationických polyelektrolytů během mletí a/nebo

- c) 0 až 30 hmot. % amfoterních a/nebo amfoterních kationických polyelektrolytů po mletí.

Dále je výhodný postup, ve kterém se přidává

- a) část amfoterních, lehce kationických a/nebo amfoterních a/nebo amfoterních, lehce anionických polyelektrolytů před mletím a/nebo

- b) část amfoterních, lehce kationických a/nebo amfoterních a/nebo amfoterních, lehce anionických polyelektrolytů během mletí a/nebo

- c) část amfoterních, lehce kationických a/nebo amfoterních a/nebo amfoterních, lehce anionických polyelektrolytů po mletí.

Dále je výhodný postup, ve kterém se přidává

- a) amfoterní kationické polyelektrolyty zcela před mletím, nebo
- b) část amfoterních kationických polyelektrolytů se přidává během mletí a/nebo
- c) část amfoterních kationických polyelektrolytů se přidává po mletí.

Obzvlášť výhodný je postup, při kterém se přidává

- a) 10 až 90 hmot. %, popř. 20 až 40 hmot. %, popř. 30 hmot % amfoterních, lehce kationických a/nebo amfoterních a/nebo amfoterních, lehce anionických polyelektrolytů před mletím a/nebo
- b) 10 až 90 hmot. %, popř. 60 až 80 hmot. %, popř. 70 hmot % amfoterních, lehce kationických a/nebo

amfoterních a/nebo amfoterních, lehce anionických polyelektrolytů během mletí a/nebo

c) 0 až 80 hmot. %, popř. 0 až 20 hmot. % amfoterních, lehce kationických a/nebo amfoterních a/nebo amfoterních, lehce anionických polyelektrolytů po mletí.

Obzvlášť má přednost postup, při kterém se přidává

a) 50 až 100 hmot. %, popř. 70 až 100 hmot. % amfoterních kationických polyelektrolytů před mletím a/nebo

b) 0 až 50 hmot. %, popř. 0 až 30 hmot. % amfoterních kationických polyelektrolytů během mletí a/nebo

c) 0 až 50 hmot. %, popř. 0 až 30 hmot. % amfoterních kationických polyelektrolytů po mletí.

Jestliže se má dosáhnout požadovaná konečná jemnost v mlecím propadu, docílí se vynikajících výsledků způsobem, při kterém se jednak přidává 100 hmot. % amfoterních, lehce anionických a/nebo amfoterních polyelektrolytů nebo jednak 100 hmot. % amfoterních, a/nebo amfoterních kationických polyelektrolytů před semletím.

Při více mlecích propadech, k dosažení konečné jemnosti, se získají vynikající výsledky když se ^{odpovídající} ~~nutné~~ množství dispergačního činidla rozdělí přiměřeně jemnosti dosažené v průběhu mletí.

Podle vynálezu nalézají vodné suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů použití při výrobě papíru, popř. při zpracování papíru. Další použití nacházejí při povrchovém zpracování (pigmentaci) povrchů papíru v klížicím lisu papírenského stroje, v nátěrech papíru, v základním nátěru popř. v krycím nátěru, v dřevovině k boji proti rušivým látkám (kontrola smoly), v cirkulující vodě papírenských strojů k CSB-snížení (snížení spotřeby kyslíku), v čistírnách při úpravě odpadních vod, k vyvločkování anionicky stabilizovaných suspenzí pigmentů a/nebo minerálů a/nebo plniv v papírenském průmyslu, popřípadě k vyvločkování (imobilizaci) natíracích barev v ~~hlídnacích~~ ^{hlídnacích}.

Podle vynálezu se zdařilo, při vysokém obsahu tuhých látek ≥ 60 hmot. % připravit mletím suspenzi minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů, které ^{jak se zdá,} jsou elektrostaticky pozitivní tak také stericky stabilní a suspenze zůstává po týdny dostatečně viskozitně stabilní, velmi dobře transportovatelná na dlouhých trasách, neusazuje se (nesedimentuje) a např. retence při výrobě papíru je vynikající.

Překvapivá a nepředvídatelná byla ta skutečnost, že při vhodné kombinaci jednoho nebo více kationických monomerů a jednoho nebo více anionických monomerů, jakož i vhodných přísad amfoterních polyelektrolytů polymerizovaných před a/nebo během a/nebo po mlecím procesu při vysokých stříhových silách a teplotách, které se vyskytují při mokré mletí, nenastává žádná vzájemná neutralizace opačně nabitých monomerních jednotek a tím koagulace polymeru. V protikladu k tomu ^{se} ~~bude~~ ^{byne} ~~dosážno~~ optimálního mletí a stabilizace suspenze po dlouhou dobu.

Zeta potenciály částic plniv a/nebo pigmentů a/nebo minerálů vykazují pozitivní předzvěst nebo jsou proti vnějšku neutrální, t.j. u neutrálních částic plniv a/nebo pigmentů a/nebo minerálů se celkový počet pozitivních a negativních nábojů na površích částic proti vnějšku vzájemně ruší.

Dobrá skladovací stabilita ve vztahu k viskozitě a vlastnosti usazování má rozhodující význam především při transportu a ve velkých skladovacích nádržích, neboť zabraňuje zkáze zboží. ~~Ve~~ ³⁶ suspenzích minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů připravené podle vynálezu je možné místo výroby suspenze a stejně tak i místo spotřeby (např. papírna) libovolně volit. Místo výroby se tak může přizpůsobit geologickému nalezišti

minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů a nemusí přihlížet z čistě logických plánů k stanovišti odběratelů. Proto také je naprosto volná volba přepravního prostředku a může se volit ekologicky promyšlená varianta.

Vodná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů, s obsahem tuhé látky ≥ 60 hmot. %, vztaženo na suché minerály a/nebo plniva a/nebo pigmenty, se připraví podle vynálezu mletím hrubě rozdrčených surovin, přičemž amfoterní polyelektrolyty podle vynálezu se přidávají na začátku mletí a/nebo další část amfoterních polyelektrolytů podle vynálezu během mletí a/nebo po mletí, ve složení podle vynálezu k snížení viskozity.

Tyto suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů, ideálně zrnité, koncentrované a stabilní při skladování při nízké viskozitě, mohou být připraveny způsobem podle vynálezu v jediném pracovním kroku, což pro uživatele, zejména papírenský průmysl, představuje enormní ekonomický a kvalitativní pokrok.

- Přednostně činí koncentrace vodných suspenzí 60 až 78 hmot. %, vztaženo na suchý minerál.
- Přednostně má surovina před mlecím procesem podle

vynálezu střední ekvivalentní sférický průměr částic
10 až 50 μm (měřeno na Sedigrafu 5100)

Poznámky k příkladům:

a) Měření viskozity amfoterních polyelektrolytů

Měření viskozity se provádělo na Brookfieldově viskozimetru typu PVF-100 při 100 ot./min. Pro jednotlivá měření byl použit hustoměr 1:

koncentrace činila při všech zkouškách 32 hmot. % polymeru ve vodě. Hodnota pH, při které se viskozita měřila, odpovídá udané hodnotě u odpovídajících příkladů. Anionické skupiny se uvádějí nezneutralizované.

Měření se provádělo ve 400 ml kádince nízkého tvaru. Teplota během měření byla 20 °C, měření se provádělo po 1 min míchání.

Tento druh měření viskozity byl použit pro všechny následující příklady, s výjimkou amfoterních kationických polyelektrolytů ve směsi s amfoterními, lehce kationickými a/nebo amfoterními a/nebo amfoterními, lehce anionickými polyelektrolyty.

b) Jemnost suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů:

Hodnota jemnosti suspenze vyrobené podle vynálezu se určovala sedimentační analýzou v tíhovém poli na přístroji Sedigraf 5100 firmy Micromeritics USA.

Měření kationicky stabilizovaných suspenzí se provádělo v destilované vodě. Dispergace zkušebních vzorků se prováděla prostřednictvím rychlootáčkového míchadla a ultrazvuku. Měření prachu se provádělo v 0,1 % roztoku $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$.

Měřené rozložení částic se znázornilo na X-Y zapisovači jako průběh součtové křivky (viz. např. Belger, P. Švýcarské sdružení lakařských a barvářských chemiků, XVII. FATIPEC kongres, Lugano, 23. až 28. září 1984), kde je ^{vynesen} na ose-X průměr částic jednoho odpovídajícího sférického průměru a na ose Y podíl částic v hmot. %.

c) Měření viskozity suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů:

Měření viskozity se provádělo na Brookfieldově viskozimetru typ PVF-100 při 100 ot./min. Pro jednotlivá měření byly použity následující hustoměry:

čas, který potrebuje přesně definovaný objem alkalického roztoku polymeru/kopolymeru k průtoku kapilárou a porovnává se s časem, který potrebuje tentýž objem kontrolního roztoku s 60 g NaCl/l k průtoku kapilárou.

Je tedy možné, definovat specifickou viskozitu "Eta" takto:

$$\text{Eta} = \frac{\text{čas průtoku roztoku polymeru} - \text{čas průtoku NaCl roztoku}}{\text{čas průtoku NaCl roztoku}}$$

Lepších výsledků se dosáhne, když kapilární průměr je zvolen tak, že čas, který potrebuje roztok NaCl obsahující polymer/kopolymer, je mezi 90 a 100 s.

e) Mezní viskozita amfoterních kationických polyelektrolytů ve směsi s amfoterními, lehce kationickými a/nebo amfoterními a/nebo amfoterními, lehce anionickými polyelektrolyty, jako je např. Poly-DADMAC z PŘÍKLADU 1 a) až 1 c), byla určena podle následující literatury:

B. Vollmert "Grundriss der Makromolekularen Chemie" díl III
E. Vollmert - Verlag, Karlsruhe 1985.

f) Měření náboje suspenze pigmentů, plniv a minerálů s SCD.

K určení povrchových nábojů byl použit "Streaming Current Detector" fy Mütek, Hersching b. München (Typ PCD-02)

Titrace se prováděly podle provedení v disertaci Petera Hesse "Untersuchungen zur Anwendung der Polyelektrolyttitration auf dem Gebiet der Papierherstellung", Darmstadt, 1983, zejména podle str. 33 ff této disertace. Jako titrační roztok byl použit 0,01 M kaliumpolyvinylsulfát (KPVS) fa. SERVA.

Příklady ^{příprav}~~příprav~~

I. Příklady podle stavu techniky

Příklad 1a:

60 hmot. % vodná suspenze přírodního mramoru s takovou zrnitostí, že 60 hmot. % částic vykazovalo ekvivalentní sférický průměr $< 2 \mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100), bylo dispergováno s 0,1 hmot. % poly(diallyldimethylamoniumchloridem), mezní viskozity 25 ml/g, a 0,02 hmot. % natriumpolyakrylátu (spec. viskozita 0,35; 100 % karboxylových skupin neutralizováno hydroxidem sodným), vše vztaženo na suchý mramor, (8000 ot./min, průměr kotoučového míchadla 50 mm).

Viskozita v mPa.s				
po 1 hod	2 dnech	6 dnech	12 dnech	
204	420	640	1560	

Příklad 1a (podle stavu techniky) ukazuje, že viskozita není stabilní a suspenze po dvou týdnech začíná být nepotřebná.

Příklad 1b:

Zkoušelo se rozemlít 67 hmot. %-ní vodnou suspenzi přírodního mramoru se středním ekvivalentním sférickým průměrem částic $12\text{ }\mu\text{m}$ / (měřeno na Sedigrafu 5100) podle následujícího předpisu na Dynomillu (0,6 l mlecí kontejner) při použití skleněných mlecích tělísek (ϕ 1 mm), na křivku zrnitosti tak, že 60 hmot. % částic vykazuje střední ekvivalentní sférický průměr částic $< 2\text{ }\mu\text{m}$ / (měřeno na Sedigrafu 5100).

Předpis:

5000 g mramoru

15 g poly(diallyldimethylamoniumchlorid) mezni viskozita
25 ml/g

4,5 g natriumpolyakrylátu (spec. viskozita 0,35; 100 %
karboxylových skupin neutralizováno NaOH)

2472 g vody

Mletí muselo být přerušeno, protože vzestup viskozity byl tak vysoký, že další mletí nebylo dále možné, neboť se blokoval mlýn. Požadované konečné jemnosti nemohlo být dosaženo.

Příklad 1c:

60 hmot. %-ní vodná suspenze přírodního mramoru se středním ekvivalentním sférickým průměrem částic $12\text{ }\mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100) podle následujícího předpisu, byla rozemleta na Dymomillu (0,6 l mlecí kontejner) při použití skleněných mlecích tělísek ($\phi\text{ }1\text{ mm}$) na křivku zrnitosti tak, že 60 hmot. % částic vykazuje střední ekvivalentní sférický průměr $< 2\text{ }\mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100)

Předpis:

5000 g mramoru

15 g poly(diallyldimethylamoniumchloridu) mezní viskozita
25 ml/g

4,5 g natriumpolyakrylátu (spec. viskozita 0,35; 100 %
karboxylových skupin neutralizováno NaOH)

3346 g vody

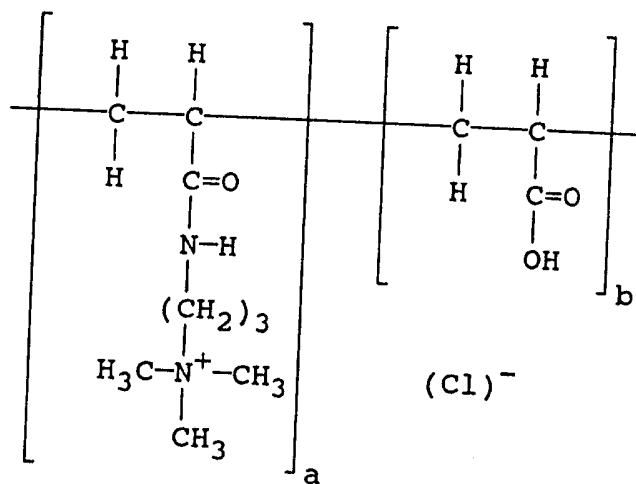
Také při koncentraci 60 hmot. % se nedosáhne žádného zlepšení mlecích vlastností s poly(diallyldimethylamoniumchloridem) oproti pokusu 1b.

Umletí na požadovanou jemnost při viskozitách $< 2000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ nebylo způsobem podle stavu techniky možné.

II. Příklady podle vynálezu

Příklad 2:

Byla připravena 67 hmot. %-ní vodná suspenze přírodního mramoru takové zrnitosti, že 60 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2\mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100) s různými množstvími, vztaženo na suchý mramor, následujících kopolymerů,



$$\begin{aligned} a &= 50 \text{ mol } \% \\ b &= 50 \text{ mol } \% \end{aligned}$$

přičemž kopolymer je dodatečně v molekulové hmotnosti resp. vlastní viskozitě 32 hmot. %-ního vodného roztoku měněn. Disperguje se silným míchadlem (8000 ot./min, průměr kotoučového míchadla 50 mm). Cílem této zkušební série bylo určit optimální viskozitu popř. molekulovou hmotnost amfoterních polyelektrolytů jakož i optimální množství dispergačního prostředku.

Tabulka 1

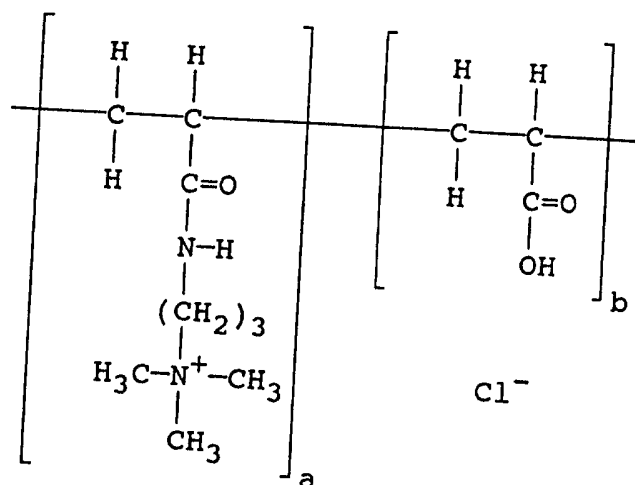
viskozita a hodnota pH amfoterních polyelektrolytů (32 hmot. %-ní v H ₂ O)		množství přidavku v hmot. % vztaženo na suchý mramor	viskozita suspenze	
viskozita	pH		okamžitá	po 20 dnech
95 mPa.s	3,3	0,1	1440	155
		0,15	840	
		0,2	610	
		0,25	420	
		0,3	340	
		0,35	275	
		0,4	215	
		0,5	165	
61 mPa.s	3,3	0,1	1430	180
		0,2	420	
		0,3	265	
		0,4	190	
37 mPa.s	3,3	0,1	950	230
		0,2	250	
		0,3	145	

24 mPa.s	3,5	0,1	1910	
		0,2	1180	
		0,3	670	
		0,4	455	
		0,5	360	
		0,6	275	
		0,7	200	280

Optimální viskozita amfoterních polyelektrolytů leží mezi 30 - 50 mPa.s

Příklad 3:

Byla zhotovena 67 hmot. %-ní vodná suspenze přírodního mramoru v takové zrnitosti, že 60 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2 \mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100), s různými množstvími, vztaženo na suchý mramor, následujícího kopolymeru



$a = 70 \text{ mol } \%$
 $b = 30 \text{ mol } \%$

přičemž kopolymer je dodatečně obměňován v molekulové hmotnosti resp. vlastní viskozitě 32 hmot. % -ního vodného roztoku. Dispergován je silným míchadlem (8000 ot./min, průměr kotoučového míchadla 50 mm).

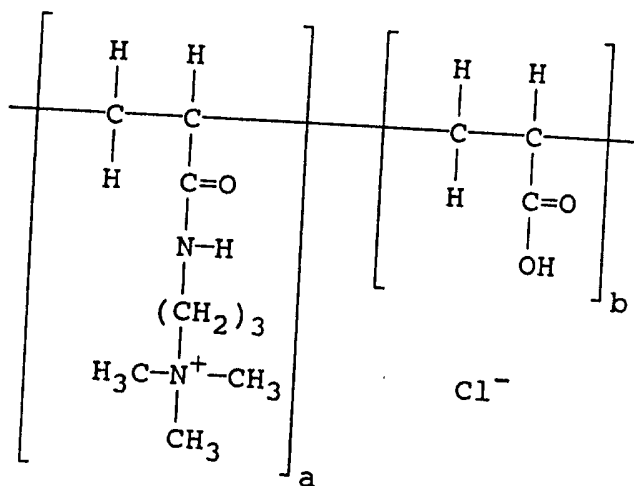
Cílem této zkušební série bylo určit optimální viskozitu event. molekulovou hmotnost amfoterních kationických polyelektrolytů, jakož i optimální množství dispergačního činidla.

Tabulka 2

viskozita a hodnota pH amfoterních kationických polyelektrolytů (32 hmot. %-ní v H ₂ O)		množství přidavku v hmot. % vztaheno na suchý mramor	viskozita suspenze	
viskozita	pH		okamžitá	po 10 dnech
106 mPa.s	3,7	0,1	465	345
		0,2	260	
		0,3	200	
44 mPa.s	3,7	0,1	535	375
		0,2	220	
		0,3	140	
33 mPa.s	3,7	0,1	1090	530
		0,2	750	
		0,3	570	
		0,4	430	
		0,5	290	
		0,6	200	

Příklad 4:

Byla zhotovena 67 hmot. %-ní vodná suspenze přírodního mramoru v takové zrnitosti, že 60 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2 \mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100), s různými množstvími, vztaženo na suchý mramor, následujícího kopolymeru



$$\begin{aligned} a &= 47 \text{ mol } \% \\ b &= 53 \text{ mol } \%, \end{aligned}$$

přičemž kopolymer je dodatečně obměňován v molekulové hmotnosti resp. vlastní viskozitě 32 hmot. %-ního vodného roztoku. Dispergován je silným míchadlem (8000 ot./min, průměr kotoučového míchadla 50 mm).

Cílem této zkušební série bylo určit optimální viskozitu event. molekulovou hmotnost amfoterních lehce anionických polyelektrolytů, jakož i optimální množství dispergačního činidla.

Tabulka 3

viskozita a hodnota pH amfoterních lehce anio- nických polyelektrolytů (32 hmot. %-ní v H ₂ O)		množství přidavku v hmot. % vztaheno na suchý mramor	viskozita suspenze	
viskozita	pH		okamžitá	po 10 dnech
84 mPa.s	3,1	0,1	1500	165
		0,2	840	
		0,3	420	
		0,4	275	
		0,5	185	
40 mPa.s	3,0	0,1	1180	190
		0,2	265	
		0,3	165	

Příklad 5:

72 hmot. %-ní vodná suspenze přírodního mramoru se středním ekvivalentním sférickým průměrem částic 12 μ m (měřeno na Sedigrafu 5100) podle následujícího předpisu byla rozemleta v Dynamillu (0,6 l mlecí kontejner) při použití skleněných mlecích tělísek (ϕ 1 mm) na křivku zrnitosti tak, že

70 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní ~~ekvivalentní~~
 sférický průměr $< 2 \mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100)

Předpis:

5000 g mramor

25 g amfoterní kopolymer odpovídající

vzorci v příkladě 2

(viskozita 37 mPa.s)

1925 g voda

Viskozita: po 2 hod.	1 dni	5 dnech	6 dnech	16 dnech	30 dnech
[mPa.s]	215	255	300	365	430
					515

Povrchový náboj po 7 dnech $+7,9 \mu\text{Val/g}$ tuhé látky

V příkladu 5 je zřetelně prokázáno, že při vsádce amfoterních polyelektrolytů podle vynálezu a také mletím se připraví jemnozrnná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů, která má při vysokých koncentracích velmi nízkou a po týdny stabilní viskozitu.

Příklad 6:

72 hmot. %-ní vodná suspenze křídý "Champagne" se středním

ekvivalentním sférickým průměrem částic $12\text{ }\mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100) podle následujícího předpisu byla rozemleta v Dynomillu (0,6 l mlecí kontejner) při použití skleněných mlecích tělísek ($\phi\text{ }1\text{ mm}$) na křivku zrnitosti tak, že 90 hmot. % částic vykazuje střední ekvivalentní sférický průměr $< 2\text{ }\mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100)

Předpis:

5000 g	křída "Champagne"
60 g	amfoterní kopolymer odpovídající vzorci v příkladě 2 (viskozita $37\text{ mPa}\cdot\text{s}$)
1715 g	voda

Viskozita:	po 1 hod.	1 dni	10 dnech	20 dnech
[mPa.s]	600	650	710	900

Příklad 7:

72 hmot. %-ní vodná suspenze přírodního mramoru s ~~ekvivalentním~~ středním ekvivalentním sférickým průměrem částic $12\text{ }\mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100) podle následujícího předpisu byla rozemleta v Dynomillu (0,6 l mlecí kontejner) při použití skleněných mlecích tělísek ($\phi\text{ }1\text{ mm}$) na křivku zrnitosti tak, že

90 hmot. % částic vykazuje ~~střední~~ ekvivalentní sférický průměr
< 2 μm (měřeno na Sedigrafu 5100)

Předpis:

5000 g mramoru
55 g amfoterního polymeru
z příkladu 2
1418 g vody

Viskozita:	po 1 hod.	1 dni	10 dnech	20 dnech
[mPa.s]	740	780	870	980

Povrchový náboj po 7 dnech +10,1 $\mu\text{Val/g}$ tuhé látky.

Příklad 7a:

V poloprovodním měřítku byl v příkladu 7 použitý mramor rozemlet ve vertikálně uspořádaném perlovém mlýnu (Süssmeier s obsahem 180 litrů) se skleněnými mlecími tělisky (ϕ 1-2 mm) na křivku zrnitosti tak, že 90 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr < 2 μm (měřeno na Sedigrafu 5100), při koncentraci 74,5 hmot. %. Byly vyrobeny cca. 2t této suspenze

Předpis:

1480 kg	mramoru
10,4 kg	amfoterního polymeru
	z příkladu 2
510 kg	vody přidat

Viskozita:	po 1 hod.	1 dni	10 dnech	20 dnech
[mPa.s]	600	560		680

Povrchový náboj po 7 dnech +11,9 $\mu\text{Val/g}$ tuhé látky.

Příklady 6 a 7 a 7a ukazují, že velmi vysoké jemnosti, které nacházejí upotřebení v natíracích recepturách, jsou, při vysoké koncentraci, připravitelné bez problémů mletím hrubě rozdrčených surových kamenů (suroviny).

Příklad 8:

67 hmot. %-ní vodná suspenze přírodního mramoru s ekvivalentním středním ekvivalentním sférickým průměrem částic 12 μm (měřeno na Sedigrafu 5100) podle následujícího předpisu byla rozemleta v Dynomillu (0,6 l mlecí kontejner) při použití skleněných mlecích tělísek (ϕ 1 mm) na křivku zrnitosti tak, že 60 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr < 2 μm

(měřeno na Sedigrafu 5100).

Předpis:

5000 g mramoru
 20 g amfoterního kopolymeru
 odpovídajícího vzorci z příkladu 2
 (viskozita 37 mPa.s)
 2472 g vody přidat

Viskozita: po 2 hod.	1 dni	5 dnech	8 dnech	16 dnech	30 dnech
[mPa.s]	120	130	140	212	208
					520

Povrchový náboj po 7 dnech +4,8 μ Val/g tuhé látky.

V příkladu 8 je zřetelně patrné, že při vsádce amfoterních, proti vnějšku neutrálních polyelektrolytů podle vynálezu, a také mletím se připraví jemnozrnná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů, která má při vysokých koncentracích velmi nízkou a po týdny dostatečně stabilní viskozitu, která je použitelná jako plniva v papírenském průmyslu.

Příklad 9:

72 hmot. %-ní vodná suspenze přírodního mramoru s
středním ekvivalentním sférickým průměrem částic $12\ \mu\text{m}$ (měřeno
na Sedigrafu 5100) podle následujícího předpisu byla rozemleta
v Dynomillu (0,6 l mlecí kontejner) při použití skleněných
mlecích tělísek ($\phi\ 1\ \text{mm}$) na křivku zrnitosti tak, že 60
hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2\ \mu\text{m}$
(měřeno na Sedigrafu 5100).

Předpis:

5000 g mramoru
25 g amfoterního polymeru
z příkladu 5, kde bylo u a) 95 hmot. %
karboxylových skupin neutralizováno
 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a u b) 95 mol % neutralizováno
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$
(viskozita 37 mPa.s)
2460 g vody přidat

Viskozita:	po 1 hod.	1 dni	4 dnech	8 dnech	16 dnech
[mPa.s]	a) 96	110	130	140	160
	b) 104				155

Příklad 9 ukazuje, že neutralizace karboxylových skupin
vápníkem a/nebo hořčíkem v amfoterních polyelektrolytech podle

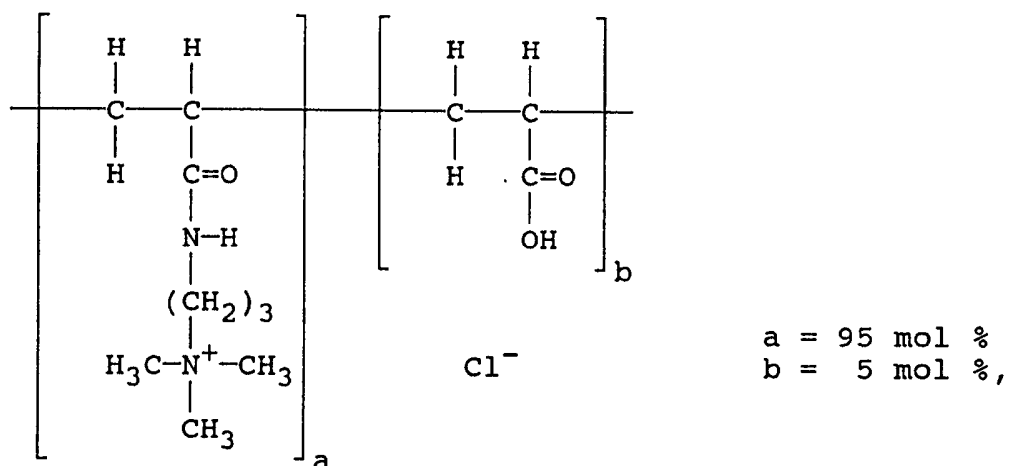
vynálezu přes značně vysoký obsah tuhé látky a jen nepatrně více dispergačního činidla přináší oproti příkladu 8 opět lepší viskozitu než tentýž nezneutralizovaný amfoterní polyelektrolyt.

Příklad 10:

67 hmot. %-ní vodná suspenze přírodního mramoru s ~~ekvivalentním~~ středním ekvivalentním sférickým průměrem částic 12 μm (měřeno na Sedigrafu 5100) podle následujícího předpisu byla rozemleta v Dynomillu (0,6 l mlecí kontejner) při použití skleněných mlecích tělísek (ϕ 1 mm) na křivku zrnitosti tak, že 60 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2 \mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100)

Předpis:

5000 g	mramoru
17,5 g	amfoterního kationického kopolymeru
	následujícího vzorce



mezí viskozita 27,3 ml/g

2,5 g amfoterního kopolymeru, kde jsou anionické
 a kationické skupiny v poměru 1:1
 analogicky příkladu 2 s viskozitou
 37 mPa.s, přidávaného před mletím

2,5 g "jako prvních 2,5 g"
 se přidává během mletí

2472 g vody

Viskozita: po 2 hod. 1 dni 4 dnech 8 dnech 16 dnech 30 dnech

450 cP 450 cP 520 cP 615 cP 730 cP 830 cP

Příklad 10 ukazuje, že s nalezenou kombinací amfoterních polyelektrolytů podle vynálezu je možné získat transportabilní nesesedimentující suspenzi uhličitanu vápenatého mletím hrubě rozdrceného kamene. Viskozita při vysoké koncentraci je dobrá.

Tyto suspenze mramoru vyrobené podle příkladů 5 a 8 byly zkoumány, ve srovnání s jednou, dnes běžně s anionickým dispergačním činidlem tvořenou, mramorovou suspenzí, z hlediska jejich retence při výrobě papíru.

Podmínky testu:

Látka: 80 % březový sulfát stupeň mletí 23^o SR
20 % borovicový sulfát

Retenční pomocný prostředek: 0,05 % polyakrylamid (mezí
viskozita 700 ml/g)

Provedení zkoušky retence podle Britt-Jar (a), firma Paper Research Material, SYRACUSE, USA:

1. Do Britt-Jar(ovy) nádoby dát 275 ml 2 %-ní vláknité suspenze (3,63 g absolutně suchých vláken) spolu s 275 ml destilované vody.

2. Britt-Jar(ovo) míchadlo na 700 ot./min

3. přidat 25,4 ml 5 %-ní suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů

4. po 20 s přidat odpovídající množství retenčního prostředku

5. po dalších 25 s otevřít výtokový kohout a 100 ml sítové vody nechat odtéci.

6. V sítové vodě se určí podíl CaCO_3 komplexometricky po rozložení působením HCl , nebo žiháním - AAS. U jiných minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů se sítová voda filtruje přes membránový filtr, při 600°C se spálí na popel, alkalickým tepelným rozkladem, např. s NaOH , KOH v zirkonovém kelímku ^{převede s} na bezvodou formu | , a v okyseleném stavu se

určí prostřednictvím AAS. ^z ^{eho} ^z ^{eho}

7. Zanesený podíl minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů na 100 ml a ^z ^{eho} v sítové vodě určených podílů minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů na 100 ml lze vypočítat retenci plniva.

Výsledky:

	retence plniva
Produkty:	při prvním nanesení

anionicky stabilizovaná

CaCO ₃ - suspenze	41,1 %
------------------------------	--------

s 60 % < 2μm

(0,15 % natriumpolyakrylátu

spec. viskozita 0,35)

anionicky stabilizovaná

CaCO ₃ suspenze se 70 % < 2μm	35,3 %
--	--------

(0,3 % natriumpolyakrylátu

spec. viskozita 0,54)

CaCO ₃ suspenze z příkladu 8	62,4 %
---	--------

CaCO ₃ suspenze z příkladu 5	65,8 %
---	--------

Využitím suspenze mramoru vyrobené způsobem podle vynálezu, je možné zvýšení retence plniva bez negativního omezování formace a pevnosti papíru, což představuje enormní skok ve vývoji.

Vodné suspenze podle vynálezu, stejně jako způsob jejich

výroby, mají m.j. (mezi jiným) následující výhody:

- na rozdíl od dosud známých postupů je možno připravit vysoce koncentrovanou (≥ 60 hmot. %) suspenzi minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů mokrým mletím hrubě rozdrcených suroviny.

- je možné zvýšení plnicí schopnosti papíru bez významnějšího úbytku pevnosti v trhu, z čehož plyne enormní ekonomický zisk při výrobě papíru. Dále se dokázalo se složením dle vynálezu, že je možné zvýšení stupně plnění z 15 hmot. % na 17 hmot. % bez významnější ztráty pevnosti papíru, speciálně pevnosti v trhu.

Nové praktické zkoušky ukázaly, že zvýšení plnění z 16 hmot. % na 26 hmot. % je dosažitelné bez negativního působení na vlastnosti papíru.

- suspenze vykazují při nízkých viskozitách výtečnou stabilitu při skladování bez sedimentačních problémů

- při upotřebení ve výrobě papíru se dosahují např. velké výhody týkající se retence plniva

- mletí a dispergace je možná při vysokých mlecích silách a teplotě varu vody

- mohou být zvoleny ekologicky příznivé možnosti transportu

Zvláštní forma provedení vynálezu je vyznačena tím, že dispergační činidlo je směs jednoho nebo více kationických polyelektrolytů a/nebo jednoho nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně pozitivní náboje a jednoho nebo více částečně neutralizovaných anionických polyelektrolytů a/nebo jednoho nebo více částečně neutralizovaných amfoterních anionických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně negativní náboje.

V následujícím budou částečně neutralizované anionické, popř. kationické polyelektrolyty a částečně neutralizované amfoterní anionické, popř. kationické polyelektrolyty krátce označeny jako vynalezené anionické, popř. vynalezené kationické polyelektrolyty.

Výhodně je dispergační činidlo směs jednoho nebo více homopolymerních kationických polyelektrolytů a/nebo jednoho nebo více kopolymerních amfoterních kationických polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně pozitivní náboje a jednoho nebo více homo- a/nebo kopolymerních částečně neutralizovaných anionických

polyelektrolytů a/nebo jednoho nebo více amfoterních anionických částečně neutralizovaných polyelektrolytů, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně negativní náboje.

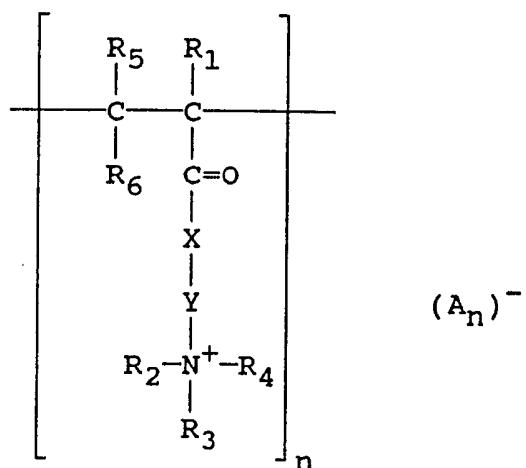
Výhodně nese kationický polyelektrolyt a/nebo amfoterní kationický polyelektrolyt, u nichž ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně pozitivní náboje, funkční skupiny vytvářející pozitivní náboj v substituentu ethylenického hlavního řetězce.

Dále je výhodné, že substituent je na hlavní řetězec vázán

skupinami $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$ nebo $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$.

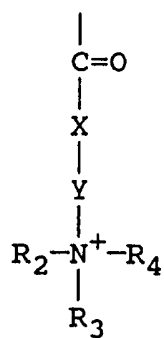
Dále je výhodné, že kationický polyelektrolyt obsahuje kvarterní amoniové skupiny a že amfoterní kationický polyelektrolyt, u kterého ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně pozitivní náboje obsahuje kvarterní amoniové skupiny a karboxylové skupiny a/nebo sulfoskupiny a/nebo kyselé skupiny esterů fosforečných kyselin.

Obzvlášť výhodné je, že kationický polyelektrolyt je jedna nebo více sloučenin ze skupiny následujících sloučenin odpovídajících obecnému vzorci



kde R_1, R_5 a $R_6 = H$
 - a/nebo R_2 až R_6
 - alkyl a/nebo
 - aryl,

přičemž R_5 může také být



$X = O$ a/nebo $N-H$

$Y = -CH_2-$ až $-C_5H_{10}-$

$n = 20$ až 3000

a $(An)^-$ může být chlorid a/nebo bromid a/nebo jodid a/nebo HSO_4^- a/nebo $CH_3SO_4^-$ a/nebo dusitan.

Zcela obzvlášť výhodné je, když v tomto obecném vzorci znamená

$R_1 = H$ nebo $-CH_3$

$R_2 = -CH_3$ nebo $-C_2H_5$

$R_3 = -CH_3$ nebo $-C_2H_5$

$R_4 = -CH_3$ až $-C_4H_9$ a isomery

$X = O$ nebo $N-H$

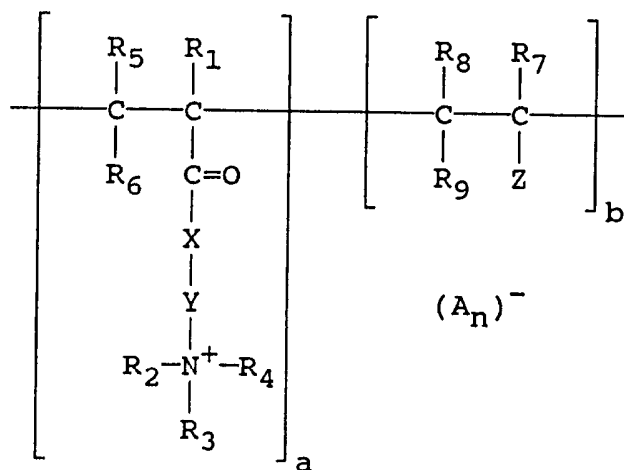
$Y = -CH_2-$ až $-C_5H_{10}-$

R_5 a $R_6 = H$,

obzvlášť když $Y = -(CH_2)_3-$ a

$X = -NH$.

Výhodný amfoterní kationický polyelektrolyt, u něhož ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně pozitivní náboje, je jedna nebo více sloučenin ze skupiny odpovídající následujícímu obecnému vzorci



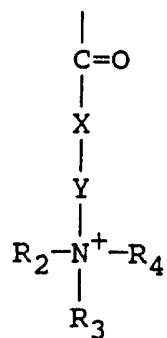
kde R₁, R₅, R₆ a R₇ = H

- a/nebo R₁ až R₇

- alkyl a/nebo

- aryl,

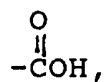
přičemž R₅ může být také



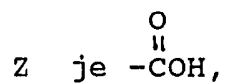
R_8 a R_9 může být

- H a/nebo
- alkyl a/nebo
- aryl,

R_8 nebo R_9 může také být

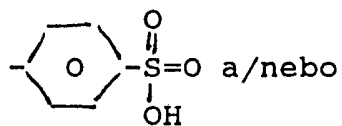
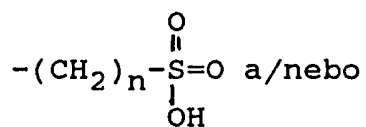
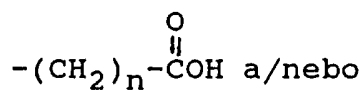
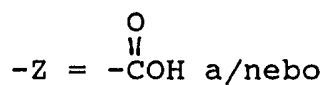


když



$-X = \text{O}$ a/nebo N-H ,

$-Y = -\text{CH}_2-$ až $-\text{C}_5\text{H}_{10}-$,



kyselý zbytek esteru kyseliny fosforečné a

$a = 70 - 99 \text{ mol } \%$

$b = 1 - 30 \text{ mol } \%$

$$n = 1 - 18$$

a $(A_n)^-$ může být chlorid a/nebo bromid a/nebo jodid a/nebo HSO_4^- a/nebo $CH_3SO_4^-$ a/nebo dusitan

Zejména výhodné je, když amfoterní kationický polyelektrolyt je sloučenina tohoto obecného vzorce, kde

$$R_1 = H \text{ nebo } -CH_3$$

$$R_2 = -CH_3 \text{ nebo } -C_2H_5$$

$$R_3 = -CH_3 \text{ nebo } -C_2H_5$$

$$R_4 = -CH_3 \text{ až } -C_4H_9 \text{ a isomery}$$

$$X = O \text{ nebo } N-H$$

$$Y = -CH_2^- \text{ až } -C_5H_{10}^-$$

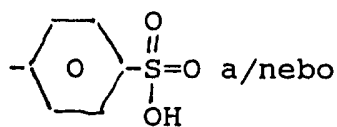
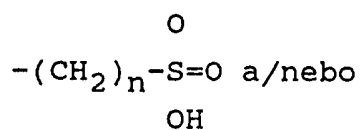
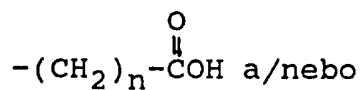
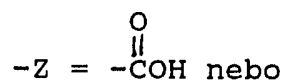
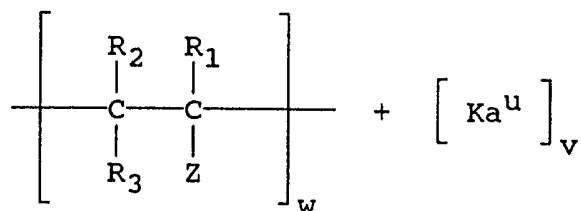
$$R_5 \text{ a } R_6 = H,$$

$$R_7 = H \text{ nebo } -CH_3$$

$$R_8 \text{ a } R_9 = H.$$

Zcela mimořádně výhodné je, když $(An)^-$ je Cl^- a Y je $-(CH_2)_3^-$.

Dále je výhodné, když anionický částečně neutralizovaný polyelektrolyt je jedna nebo více sloučenin ze skupiny odpovídající následujícímu obecnému vzorci



kyselý zbytek esteru kyseliny fosforečné

$R_1 = -H \text{ nebo } -CH_3$

$R_2 \text{ a } R_3 = -H \text{ a/nebo}$

$-alkyl \text{ a/nebo}$

$-aryl,$

příčemž R_2 nebo R_3 může znamenat také Z ,

když $Z = -\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}OH$

$u = +I \text{ a/nebo } +II \text{ a/nebo } +III$

Ka = kation alkalického kovu, alkalické zeminy, kovu alkalické zeminy

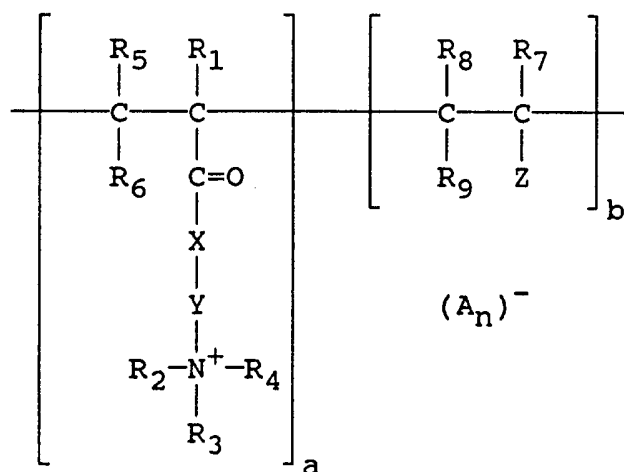
w = 59 až 95 mol % na množství Z v monomeru

v = 5 až 41 mol % děleno u

n = 1 - 12.

Dále je výhodné, že částečně neutralizovaný anionický polyelektrolyt je směs jednoho nebo více homo- a/nebo kopolymeru sloučenin odpovídajících tomuto obecnému vzorci.

Dále je výhodné, že amfoterní anionický částečně neutralizovaný polyelektrolyt, u něhož ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně negativní náboje, je jedna nebo více sloučenin ze skupiny sloučenin odpovídajících obecnému vzorci



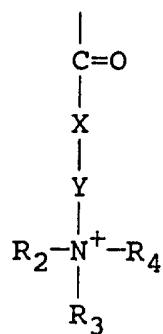
kde R_1, R_5, R_6 a $R_7 = H$

- a/nebo R_1 až R_7

- alkyl a/nebo

- aryl,

přičemž R_5 může být také



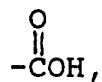
R_8 a R_9 může být

- H a/nebo

- alkyl a/nebo

- aryl

R_8 nebo R_9 může také být



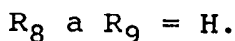
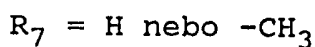
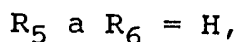
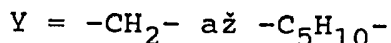
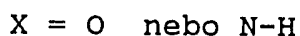
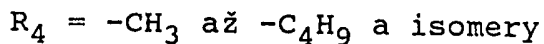
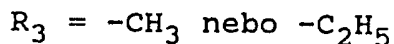
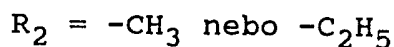
když



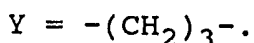
Z je

$-X = O$ a/nebo $N-H$,

$-Y = -CH_2-$ až $-C_5H_{10}-$,



Zcela mimořádně výhodné je, když $(An)^-$ je Cl^- a



Dalším příznivým provedením vynálezu je to, že anionický částečně neutralizovaný polyelektrolyt je homo a/nebo kopolymerní, a že amfoterní anionický částečně neutralizovaný polyelektrolyt, u něhož ne neutrální monomerní jednotky nesou převážně negativní náboje, je částečně neutralizovaný anionický polyelektrolyt obsahující karboxylové skupiny a/nebo sulfoskupiny a/nebo zbytky kyselých esterů fosforečných kyselin.

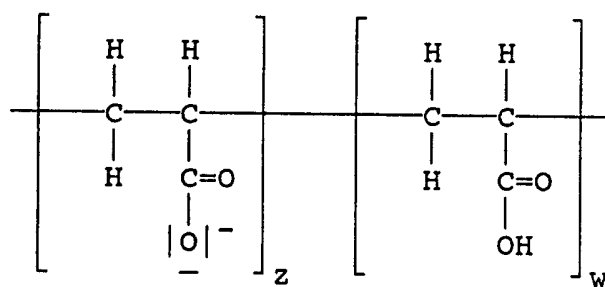
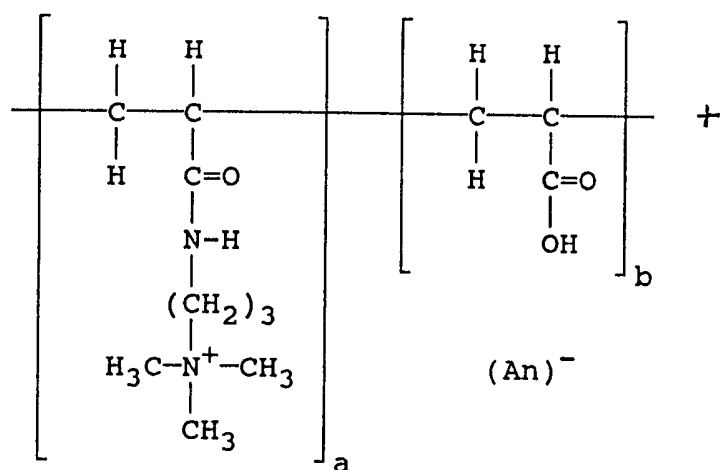
Zejména je příznivé to, že částečně neutralizovaný anionický polyelektrolyt je částečně neutralizovaná polyakrylová kyselina a/nebo částečně neutralizovaná polymethakrylová kyselina a/nebo ^{jejich} částečně neutralizovaný kopolymer.

Výhodně je neutralizován u anionického částečně neutralizovaného polyelektrolytu a u amfoterního anionického částečně neutralizovaného polyelektrolytu jen statistický podíl kyselých skupin jedno- a/nebo vícevazným kationtem.

Příznivě se používají jako kationty kationty alkalických kovů a/nebo alkalických zemin a/nebo kovů alkalických zemin a/nebo aminy a/nebo alkanolaminy a/nebo kvarterní amoniové kationty, přičemž zvláště výhodně se užívají jako kationty Na^+ a/nebo K^+ a/nebo Li^+ a/nebo NH_4^+ a/nebo Ca^{2+} a/nebo Mg^{2+} a/nebo Sr^{2+} . Mimořádně dobrých výsledků se dosáhne, když se použije jako kationtů kationtů alkalických kovů ^{a/nebo kovů} alkalických zemin, zejména kationtů alkalických kovů a zde zejména Na^+ . NH_4^+ je nevhodný, neboť způsobuje silné zatížení zápachem a vede ke škodám na zdraví.

Dispergační činidla, která jsou podle vynálezu zvláště vhodná, jsou směsi odpovídající obecným vzorcům bodu 14 a/nebo amfoterních kationických polyelektrolytů bodů 15 a 16 a/nebo amfoterních anionických částečně neutralizovaných polyelektrolytů bodu 15.

Zvláště výhodný je směsný dispergační prostředek odpovídající následujícímu obecnému vzorci


 $z(\text{kat})^+$

Kde

$(\text{Kat})^+$ = Kationty alkalických kovů a/nebo alkalických zemin
a/nebo kovů alkalických zemin a/nebo aminy a/nebo
alkanolaminy a/nebo kvarterní amoniové kationty

$(\text{A}_n)^-$ = chlorid, bromid, jodid, HSO_4^- , CH_3SO_4^- a/nebo dusitan

$a = 60 - 99 \text{ mol } \%$

$b = 1 - 40 \text{ mol } \%$

$z = 1 - 70 \text{ mol } \%$

$w = 30 - 99 \text{ mol } \%$.

Zvlášť výhodné jsou směsné dispergační prostředky podle tohoto obecného vzorce, kde

$(\text{Kat})^+$ = Kationty alkalických kovů a/nebo alkalických zemin

$(\text{A}_n)^-$ = chlorid, bromid, jodid, HSO_4^- , CH_3SO_4^- a/nebo dusitan

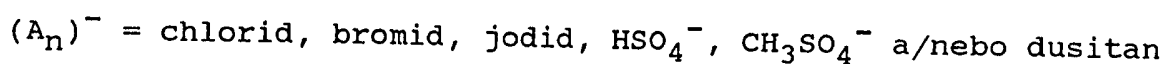
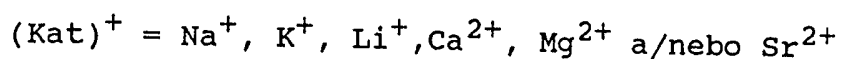
$a = 80 - 98 \text{ mol } \%$

$b = 2 - 20 \text{ mol } \%$

$z = 2 - 50 \text{ mol } \%$

$w = 50 - 98 \text{ mol } \%$.

Dále jsou výhodné směsné dispergační prostředky podle tohoto obecného vzorce, kde



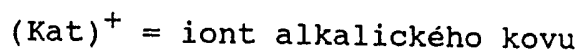
$$a = 85 - 97 \text{ mol } \%$$

$$b = 3 - 15 \text{ mol } \%$$

$$z = 3 - 30 \text{ mol } \%$$

$$w = 70 - 97 \text{ mol } \%.$$

Zcela mimořádně příznivých výsledků se docílí, když dispergační směsný prostředek je směs podle tohoto obecného vzorce, kde



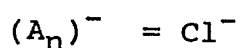
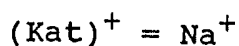
$$a = 90 - 96 \text{ mol } \%$$

$$b = 4 - 10 \text{ mol } \%$$

$$z = 4 - 20 \text{ mol } \%$$

$$w = 80 - 96 \text{ mol } \%.$$

Vynikajících výsledků se docílí, když dispergační směsný prostředek je směs podle tohoto obecného vzorce, kde



$$a = 95 \text{ mol } \%$$

$$b = 5 \text{ mol } \%$$

$$z = 5 \text{ mol } \%$$

$$w = 95 \text{ mol } \%.$$

Výhodně jsou anionický polyelektrolyt a/nebo amfoterní anionický polyelektrolyt částečně neutralizovány kationty alkalických kovů a/nebo alkalických zemin a/nebo kovů alkalických zemin a/nebo aminy a/nebo alkanolaminy a/nebo kvarterními amoniiovými kationty, přičemž vhodné jsou zvláště kationty alkalických kovů a/nebo alkalických zemin, zcela mimořádně kationty alkalických kovů a zde zejména kationt Na^+ .

Příznivě je u anionických polyelektrolytů a/nebo amfoterních anionických polyelektrolytů 1 až 70 mol % kyselých skupin neutralizováno. Zvláště příznivých výsledků se dosáhne, když 2 až 60 mol %, zvláště 3 až 30 mol % kyselých skupin je neutralizováno, přičemž neutralizační stupeň od 5 mol % do 10 mol % poskytuje nejlepší výsledky.

Nezneutralizovaná polyakrylová kyselina je nevhodná, neboť již při 20 °C začíná krystalizovat a tudíž už dále není dávkovatelná. Když krystalizace jednou nastane, musí se roztok polymeru zahřát na 100 °C, tím se krystaly opět rozpustí. V zimě a v chladnějších oblastech je výroba s nezneutralizovanými polyakrylovými kyselinami nemožná.

Je výhodné, že specifická viskozita "Eta" částečně neutralizovaného anionického polyelektrolytu a/nebo amfoterního anionického polyelektrolytu ve směsi s kationickým a/nebo amfoterním kationickým polyelektrolytem, počítáno ve formě úplné soli, leží mezi 0,2 a 1,0. Zvláště výhodné je, že "Eta" leží mezi 0,35 a 0,6 a je zcela mimořádně příznivé, když "Eta" činí 0,55.

Je výhodné, že polymerační stupeň kationického polyelektrolytu a/nebo amfoterního kationického polyelektrolytu ve směsi s částečně neutralizovaným anionickým polyelektrolytem, vztaženo na mezní viskozitu, leží v rozmezí 5 ml/g až 50 ml/g. Zcela mimořádně výhodný je polymerizační stupeň v rozmezí 15 ml/g až 40 ml/g, přičemž rozmezí 25 ml/g až 35 ml/g má zvlášť přednost.

Výhodně sestává dispergační směsný prostředek z

70 až 98 hmot. % kationického polyelektrolytu a/nebo
amfoterního kationického polyelektrolytu a

2 až 30 hmot. % anionického částečně neutralizovaného
polyelektrolytu a/nebo amfoterního částečně
neutralizovaného anionického polyelektrolytu.

Dále výhodně může být užit dispergační směsný prostředek z

75 až 95 hmot. % kationických polyelektrolytů podle vynálezu a

5 až 25 hmot. % anionických polyelektrolytů podle vynálezu.

Dále jsou výhodné dispergační směsné prostředky z

80 až 90 hmot. % kationických polyelektrolytů podle vynálezu a

10 až 20 hmot. % anionických polyelektrolytů podle vynálezu.

Zcela mimořádně výhodně jsou vhodné dispergační směsné
prostředky z 80 popř. 90 hmot. % kationických polyelektrolytů
podle vynálezu a 20 popř. 10 hmot. % anionických
polyelektrolytů podle vynálezu.

Výhodně činí poměr směsi kationického polyelektrolytu k amfoternímu kationickému polyelektrolytu ve směsi s částečně neutralizovaným anionickým a/nebo částečně neutralizovaným amfoterním anionickým polyelektrolytem 0 až 100 hmot. % kationického polyelektrolytu a 100 až 0 hmot. % amfoterního kationického polyelektrolytu. Dále přednostně činí směsný poměr 0 až 30 hmot. % kationického polyelektrolytu a 70 až 100 hmot. % amfoterního kationického polyelektrolytu, zejména je vhodný směsný poměr 0 až 20 hmot. % kationického polyelektrolytu a 80 až 100 hmot. % amfoterního kationického polyelektrolytu.

Přednostně je molární složení jednotlivých komponent v částečně neutralizovaném anionickém polyelektrolytu ve směsi s kationickým a/nebo amfoterním kationickým polyelektrolytem v rozs. mezi 0 mol % až 100 mol % akrylové kyseliny a 100 mol % až 0 mol % jiných monomerů. Výhodné jsou ostatní monomery obsahující karboxylové skupiny a/nebo sulfoskupiny a/nebo kyselé ^{skupiny} ~~esterů~~ fosforečné kyseliny.

Zvláště přednostně je molární složení jednotlivých komponent v částečně neutralizovaném amfoterním anionickém polyelektrolytu ve směsi s kationickým a/nebo amfoterním kationickým polyelektrolytem v rozs. mezi 0 mol % až 99 mol % akrylové kyseliny a 100 mol % až 1 mol % jiných monomerů.

Zcela mimořádně dobrých výsledků se dosáhne, když ostatní monomery obsahující karboxyskupiny a/nebo sulfoskupiny a/nebo kyselé skupiny esterů fosforečné kyseliny jsou jedna nebo více sloučenin ze skupiny odpovídající obecnému vzorci uvedenému v bodu 6.

Zcela mimořádně výhodné je, že anionický polyelektrolyt je částečně neutralizovaná akrylová kyselina. Výhodně je 2 až 80 mol % kyselých skupin anionických polyelektrolytů neutralizováno, zejména výhodně 3 až 70 mol % a zcela mimořádně výhodně 3 až 10 mol % kyselých skupin.

Podle vynálezu obsahují minerály, popř. plniva, popř. pigmenty zvláště prvky druhé a/nebo třetí hlavní skupiny a/nebo čtvrté vedlejší skupiny periodického systému prvků. Příhodně jsou užity minerály a/nebo plniva a/nebo pigmenty obsahující vápník a/nebo křemík a/nebo hliník a/nebo titan, přičemž přednost mají minerály a/nebo plniva a/nebo pigmenty obsahující uhličitan vápenatý. Zcela mimořádnou přednost mají přírodní uhličitan vápenatý a/nebo precipitovaný uhličitan vápenatý a/nebo mramor a/nebo křída a/nebo dolomit a/nebo uhličitan vápenatý obsahující dolomit.

Vodná suspenze sestává přednostně z 97,0 hmot. % až 99,89 hmot. % minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů a vody

a 0,11 hmot. % až 3,0 hmot. % směsi kationického a/nebo amfoterního kationického a částečně neutralizovaného anionického a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu, při obsahu tuhé látky 60 až 80 hmot. % vztaženo na suchý minerál, popř. suché plnivo, popř. suchý pigment.

Dále je příhodné, že vodná suspenze sestává z 98,5 hmot. % až 99,8 hmot. % minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů a vody a z 0,2 hmot. % až 1,5 hmot. % směsi kationického a/nebo amfoterního kationického a částečně neutralizovaného anionického a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu, při obsahu tuhých látek 60 až 75 hmot. %, vztaženo na suchý minerál, popř. suché plnivo, popř. suchý pigment.

Dále se dobrých výsledků docílí, když vodná suspenze sestává z 99,2 hmot. % až 99,65 hmot. % minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů a vody a z 0,35 hmot. % až 0,8 hmot. % směsi kationického a/nebo amfoterního kationického a částečně neutralizovaného anionického a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu, při obsahu pevných látek 60 až 70 hmot. %, vztaženo na suchý minerál, popř. suché plnivo, popř. suchý pigment.

Vynikajících výsledků se dosáhne, když vodná suspenze sestává z 99,6 hmot. %, popř. 99,05 hmot. %, popř. 99,1 hmot. % minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů a vody a z 0,4 hmot. %, popř. 0,95 hmot. %, popř. 0,9 hmot. % směsi kationického a/nebo amfoterního kationického a částečně neutralizovaného anionického a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu, při obsahu pevných látek 67 hmot. %, popř. 67 hmot. %, popř. 60 hmot. %, vztaženo na suchý minerál, popř. suché plnivo, popř. suchý pigment, při takové zrnitosti, že 60 hmot. %, popř. 70 hmot. %, popř. 90 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2\mu\text{m}$.

Výhodně je anionický polyelektrolyt a/nebo amfoterní anionický polyelektrolyt ve směsi s kationickým a/nebo amfoterním kationickým polyelektrolytem částečně neutralizován jedno- a/nebo vícevazným kationtem. Zvláště dobrých výsledků se docílí, když anionický polyelektrolyt a/nebo amfoterní anionický polyelektrolyt ve směsi s kationickým a/nebo amfoterním kationickým polyelektrolytem je částečně neutralizován kationty alkalických kovů a/nebo aminy a/nebo alkanolaminy a/nebo kvarterními amoniovými sloučeninami, zejména Na^+ a/nebo Ca^{2+} a/nebo Mg^{2+} .

Mezní viskozita, ve vodné suspenzi upotřebených kationických a/nebo amfoterních kationických polyelektrolytů, leží

přednostně v rozmezí 9,2 ml/g a 48,5 ml/g, zvláště výhodně ale v rozmezí 16,2 ml/g a 31,2 ml/g.

Další výhodný význak způsobu podle vynálezu je vyznačen v následujících způsobových krocích:

- a) vodná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů se spolu s dispergačním a pomocným mlecím prostředkem podle vynálezu umele zamokra, přičemž se přidává
- b) část částečně neutralizovaného anionického a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu před mletím a
- c) část částečně neutralizovaného anionického a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu během mletí a/nebo
- d) část částečně neutralizovaného anionického a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu po mletí,
- e) a kationický a/nebo amfoterní kationický polyelektrolyt najednou před mletím nebo jen

f) část kationického a/nebo amfoterního kationického
polyelektrolytu před mletím a

g) část kationického a/nebo amfoterního kationického
polyelektrolytu během mletí a/nebo

h) část kationického a/nebo amfoterního kationického
polyelektrolytu po mletí.

Zvlášť výhodný je způsob, ve kterém se přidává

a) 10 až 90 hmot. % částečně neutralizovaného anionického
a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického
polyelektrolytu před mletím a

b) 10 až 90 hmot. % částečně neutralizovaného anionického
a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického
polyelektrolytu během mletí a/nebo

c) 0 až 80 hmot. % částečně neutralizovaného anionického
a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického
polyelektrolytu po mletí,

d) 50 až 100 hmot. % kationického a/nebo kationického
amfoterního polyelektrolytu před mletím a

e) 0 až 50 hmot. % kationického a/nebo kationického amfoterního polyelektrolytu během mletí a/nebo

f) 0 až 50 hmot. % kationického a/nebo amfoterního kationického polyelektrolytu po mletí.

Dobrych výsledků se docílí, když je použit způsob, ve kterém se přidává

a) 20 až 40 hmot. % částečně neutralizovaného anionického a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu před mletím a

b) 60 až 80 hmot. % částečně neutralizovaného anionického a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu během mletí a/nebo

c) 0 až 20 hmot. % částečně neutralizovaného anionického a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu po mletí,

d) 50 až 100 hmot. % kationického a/nebo kationického amfoterního polyelektrolytu před mletím a

e) 0 až 50 hmot. % kationického a/nebo kationického amfoterního polyelektrolytu během mletí a/nebo

f) 0 až 50 hmot. % kationického a/nebo amfoterního kationického polyelektrolytu po mletí.

Velmi dobrých výsledků se docílí, když je použit způsob, ve kterém se přidává

a) 25 až 35 hmot. % částečně neutralizovaného anionického a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu před mletím a

b) 65 až 75 hmot. % částečně neutralizovaného anionického a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu během mletí a/nebo

c) 0 až 10 hmot. % částečně neutralizovaného anionického a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu po mletí a

d) 70 až 100 hmot. % kationického a/nebo kationického amfoterního polyelektrolytu před mletím a

e) 0 až 30 hmot. % kationického a/nebo kationického amfoterního

polyelektrolytu během mletí a/nebo

f) 0 až 30 hmot. % kationického a/nebo amfoterního kationického polyelektrolytu po mletí.

Vynikajících výsledků se docílí při způsobu, kde se přidává

a) 30 hmot. % částečně neutralizovaného anionického a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu před mletím a

b) 70 hmot. % částečně neutralizovaného anionického a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu během mletí a

c) 100 hmot. % kationického a/nebo kationického amfoterního polyelektrolytu před mletím.

Podle vynálezu nastává upotřebení vodných suspenzí minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů při výrobě papíru v papírenském průmyslu. Další upotřebení se týká povrchové úpravy (pigmentace) povrchu papíru v klížícím lisu papírenského stroje použití v nátěrech papíru, v základním nátěru popř. v krycím nátěru, v dřevovině k boji proti rušivým látkám (kontrola smoly), v cirkulující vodě papírenských strojů k CSB-snížení

(snížení spotřeby kyslíku), v čistírnách při úpravě odpadních vod, k vyvločkování anionicky stabilizovaných suspenzí pigmentů a/nebo minerálů a/nebo plniv v papírenském průmyslu, popřípadě k vyvločkování (imobilizaci) natíracích barev v lakovnách.

Způsobem podle vynálezu se zdařilo připravit suspenzi minerálu a/nebo plniva a/nebo pigmentu mletím při vysokém obsahu tuhých látek ≥ 60 hmot. %, u níž částice minerálu a/nebo plniva a/nebo pigmentu jsou jak elektrostaticky pozitivní tak pravděpodobně také stericky stabilizované a viskozita suspenze zůstává po týdny stabilní a např. retence při výrobě papíru je vynikající.

Překvapující a neočekávaná je ta skutečnost, že při vhodné kombinaci jednoho nebo více kationických polyelektrolytů a/nebo jednoho nebo více amfoterních kationických polyelektrolytů a jednoho nebo více částečně neutralizovaných anionických polyelektrolytů a/nebo jednoho nebo více amfoterních anionických částečně neutralizovaných polyelektrolytů jakož i vhodném stanovení přídavku polyelektrolytu před, během a/nebo po mletí (mlecím procesu), při vysokých smykových silách a teplotách, které se při mokré mletí vyskytují, nenastává žádná vzájemná neutralizace opačně nabitých polymerů a proto i koagulace polymeru. V rozporu s tím je optimální mletí a stabilizace suspenze způsobena tím, že

anionické polyelektrolyty podle vynálezu

a) zřejmě působí jako přemostění mezi částicemi minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů a kationickými a/nebo amfoterními kationickými polyelektrolyty podle vynálezu, přičemž tento na povrchu minerálu a/nebo plniva a/nebo pigmentu fixovaný kationický a/nebo amfoterní kationický polyelektrolyt dává částicím minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů pozitivní náboj a tím vede k elektrostaticky pozitivní stabilizaci systému a

b) podle vynálezu dalším přidavkem anionických polyelektrolytů během a/nebo po mletí tyto působí zřejmě jako přemostění mezi kationickými polymerními řetězci kationického a/nebo amfoterního kationického polyelektrolytu, přičemž zřejmě vzniká nadstruktura, která stericky stabilizuje částice minerálu a/nebo plniva a/nebo pigmentu, což vede k značně nízké, stabilní viskozitě při vysoké koncentraci než když celé množství anionického polyelektrolytu podle vynálezu je přidáno na počátku mletí.

Překvapivá a neočekávatelná je rovněž skutečnost, že stupeň neutralizace anionických polyelektrolytů podle vynálezu jedno a/nebo více vaznými kationty má rozhodující vliv na stabilitu při skladování suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů, t.j. na časovou stálost viskozity suspenze.

Při násadě 100 mol % sodíkem neutralizovaných anionických polyelektrolytů, jak jsou ^{použity} v příkladech EP 0278602, stoupá viskozita časem tak silně, že suspenze bude nepoužitelná.

Naproti tomu při použití anionických polyelektrolytů a/nebo amfoterních anionických polyelektrolytů částečně neutralizovaných jedno- a/nebo vicemocnými kationty podle vynálezu, zůstává viskozita úměrně stupni neutralizace stabilní dny až týdny. Čím je stupeň neutralizace jednomocnými kationty nižší, tím lepší je skladovací stabilita. Nejvhodnější jsou neutralizační stupně 5 až 10 mol %. Vicemocné kationty jako vápník a/nebo hořčík, mají nepatrný negativní vliv na skladovací stabilitu.

U nezneutralizovaných anionických polyelektrolytů, speciálně u polyakrylové kyseliny, vzniká problém, že obvykle 40 hmot. %-ní vodný roztok polymeru je velmi vysoce viskózní a rovněž běžná teplota krystalizace je 0 °C. Polyakrylová kyselina krystalizuje již při 20 °C. To vede k problémům při dávkování, především v chladných ročních obdobích a speciálně ve Skandinávii. Tím vzniká nepravidelné dávkování, které vede k velkým výkyvům viskozity vyrobených suspenzí minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů.

U anionických polyelektrolytů podle vynálezu toto není ale ten případ.

Dobrá skladovací stabilita se zřetelem k viskozitě a náchylnosti k usazování má především při transportu a u velkých skladovacích nádrží rozhodující význam pro zabránění zkázy zboží. Se suspenzí minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů, vyrobenou podle vynálezu, je možné volně volit místo výroby (místo výroby suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů) a také místo použití (např. papírna). Místo výroby se tak může přizpůsobit geologickému výskytu nalezišť minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů a nemusí z čistě logického důvodu respektovat stanovisko zákazníka.

Vodná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů s obsahem tuhých látek ≥ 60 hmot. %, vztaženo na suchý minerál, a/nebo plnivo a/nebo pigment, se připravuje podle vynálezu mletím hrubě rozdrcené suroviny, přičemž kombinace částečně neutralizovaného anionického a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu a kationického a/nebo amfoterního kationického polyelektrolytu jsou nasazené v postupu tak, že celý, popř. část kationického a/nebo amfoterního kationického polyelektrolytu a jen část částečně neutralizovaného anionického polyelektrolytu a/nebo částečně neutralizovaného amfoterního anionického polyelektrolytu je

nasazena na začátku mletí a další část anionických polyelektrolytů podle vynálezu se přidává během mletí a/nebo po mletí ke snížení viskozity.

Ačkoliv kationický a/nebo amfoterní kationický polyelektrolyt je k dispozici v přebytku a tím se nachází na částicích minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů kladný náboj, způsobuje další přidavek anionických a/nebo amfoterních anionických polyelektrolytů podle vynálezu během mletí a/nebo po mletí nepředvídatelné enormní snížení viskozity.

Při částečné neutralizaci anionického a/nebo amfoterního anionického polyelektrolytu podle vynálezu jedno a/nebo vícemocnými kationty se dosahuje velmi stabilní viskozity po mnoho týdnů. Tohoto efektu nemůže být dosaženo žádným, stavu techniky odpovídajícím, systémem.

V příkladech podle stavu techniky musí být mletí kvůli blokování mlýna před dosažením požadované jemnosti, ^{prerušeno} Blokování mlýna nastane v důsledku enormního vzestupu viskozity během mletí.

Zvýšení viskozity pochází domněle z toho, že normální kationické polymerní polyelektrolyty reagují spolu s polymerními anionickými polyelektrolyty za tvorby soli

a vzájemně se neutralizují a vypadávají. U kombinace polyelektrolytů a způsobu přidávání podle vynálezu k tomuto s překvapením nedochází, spíše nastává ne jednoznačně vysvětlitelné silné snížení viskozity. Tento, během mletí a/nebo dodatečně ^vprdaný, anionický a/nebo amfoterní anionický polyelektrolyt podle vynálezu nepůsobí na kationické a/nebo amfoterní kationické polyelektrolyty neutralizačně, jak by bylo možno očekávat. Tato, pro uživatele, zejména v papírenském průmyslu, ideální zrnitost, koncentrace a nízká viskozita suspenzí minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů může být připravena způsobem podle vynálezu v jedné pracovní operaci, což představuje obrovský ekonomický a kvalitativní pokrok.

- Přednostně činí koncentrace vodné suspenze 60 až 70 hmot. %, vztaženo na suchý minerál.

- Přednostně má surovina před mletím podle vynálezu střední ekvivalentní sférický průměr částic 10 až 50 μm (měřeno na Sedigrafu 5100)

Při mletí snad tedy slouží anionický a/nebo amfoterní anionický polyelektrolyt podle vynálezu, který ^{využívá} svých chemických vlastností, na mletím nově vytvořených površích minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů, k vytvoření můstku mezi minerálem

a/nebo plnivem a/nebo pigmentem a kationickým a/nebo amfoterním kationickým polyelektrolytem. Kationický a/nebo amfoterní kationický polyelektrolyt fixovaný tím v dostatečné míře, dodává částicím minerálu a/nebo plniva a/nebo pigmentu pozitivní náboj. Mimo to působí snad anionický a/nebo amfoterní anionický polyelektrolyt podle vynálezu, s délkou řetězce podle vynálezu, přidávaný v dalších krocích k suspenzi minerálu a/nebo plniva a/nebo pigmentu, jako můstek mezi polymerními řetězci kationických a/nebo amfoterních kationických polyelektrolytů, což vede k větším vazbám polymerních řetězců, které zřejmě částice minerálu přídatně stericky stabilizují. Při mletí slouží kationický a/nebo amfoterní kationický polyelektrolyt, který podporován anionickým a/nebo amfoterním anionickým polyelektrolytem podle vynálezu, potahuje zřejmě povrchy minerálu a/nebo plniva a/nebo pigmentu, jako nositel pozitivních nábojů a stabilizuje tak pozitivně částice minerálu a/nebo plniva a/nebo pigmentu.

Domnělou tvorbu můstku mezi anionickým a/nebo amfoterním anionickým polyelektrolytem a kationickým a/nebo amfoterním kationickým polyelektrolytem se mimoto dosáhne, jak se zdá, sterické stabilizace částic minerálu a/nebo plniva a/nebo pigmentu.

Vhodné směsi anionických a/nebo amfoterních anionických

polyelektrolytů a kationických a/nebo amfoterních kationických polyelektrolytů před mletím jsou podle vynálezu:

částečně neutralizovaný anionický a/nebo částečně neutralizovaný amfoterní anionický polyelektrolyt ke kationickému a/nebo amfoternímu kationickému polyelektrolytu 1:10 až 1:40 přednostně pro mramor 1:12, pro křidu "Champagne" 1:30

Během a/nebo po mletí se přidává znovu, podle koncentrace a požadované konečné viskozity, částečně neutralizovaný anionický a/nebo částečně neutralizovaný amfoterní anionický polyelektrolyt. Přednostně cca. dvojnásobek toho, co před mletím.

Další příklady podle vynálezu

Příklad 11

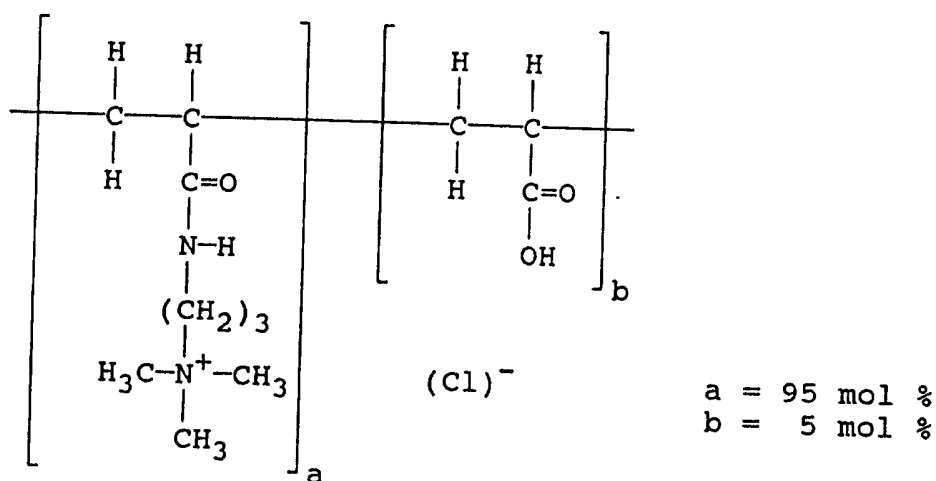
Jako příklad 1a (stav techniky), ale částečně neutralizovaná polyakrylová kyselina jako příklad 12.

Viskozita v mPa.s		
po 1 hod	1 dni	15 dnech
144	152	280

Příklad 11 zřetelně ukazuje, že oproti příkladu 1a (stav techniky) se s částečně neutralizovanou polyakrylovou kyselinou dosáhne podstatně lepší skladovací stability po více týdnů.

Příklad 12

70 hmot. %-ní vodná suspenze přírodního mramoru o takové zrnitosti, že 60 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2\mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100), byla dispergována s 0,33 hmot. %, vztaženo na suchý mramor, následujícího kopolymeru (amfoterní kationický polymer)



mezí viskozita (27,3 ml/g)

jakož i s 0,06 hmot. %, vztaženo na suchý mramor, hydroxidem sodným částečně neutralizované polyakrylové kyseliny (10 mol % karboxylových skupin neutralizováno) různých specifických viskozit resp. molekulových hmotností, za intenzivního míchání (8000 ot./min, průměr míchacích kotoučů 50 mm). Optimální spec. viskozita částečně neutralizovaného polyakrylátu je asi 0,35 až 0,54.

spec. viskozita částečně neutralizovaného polyakrylátu	viskozita suspenze
0,2	2640 mPa.s
0,35	370 mPa.s
0,54	350 mPa.s
0,71	1420 mPa.s

Optimální spec. viskozita částečně neutralizovaného polyakrylátu je asi 0,35 až 0,54.

Příklad 13

67 hmot. %-ní vodná suspenze přírodního mramoru o takové zrnitosti, že 60 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický

průměr $< 2\mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100), byla dispergována s 0,33 hmot. %, vztaženo na suchý mramor, kopolymeru z příkladu 12, avšak s různými mezními viskozitami resp. molekulovými hmotnostmi, a s 0,06 hmot. %, vztaženo na suchý mramor, částečně neutralizovaného polyakrylátu z příkladu 12 o specifické viskozitě 0,35, za intenzivního míchání (8000 ot./min, průměr míchacích kotoučů 50 mm)

mezní viskozita kationického kopolymeru	viskozita suspenze 1 hod po dispergaci
9,2 ml/g	730 mPa.s
12,8 ml/g	500 mPa.s
15,5 ml/g	350 mPa.s
16,2 ml/g	156 mPa.s
31,2 ml/g	112 mPa.s
48,5 ml/g	840 mPa.s

Optimální mezní viskozita použitého kationického kopolymeru je mezi 15 ml/g a 40 ml/g.

Příklad 14

70 hmot. %-ní vodná suspenze přírodního mramoru o takové zrnitosti, že 60 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2\mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100), byla dispergována s 0,33 hmot. %, vztaženo na suchý mramor, kopolymeru z příkladu 12 a s 0,06 hmot. %, vztaženo na suchý mramor, polyakrylové kyseliny (specifické viskozity 0,35) s různými stupni neutralizace karboxylových skupin hydroxidem sodným, za intenzivního míchání (8000 ot./min, průměr míchacích kotoučů 50 mm)

stupeň neutralizace karboxylových kyselin polyakrylové kyseliny	viskozita suspenze v mPa.s			
	po 1 hod	po 6 dnech	po 12 dnech	po 18 dnech
100 mol % neutr.	148	640	1560	>3000
70 mol % neutr.	128	350	1075	1420
50 mol % neutr.	112	176	720	1075
30 mol % neutr.	112	172	460	720
10 mol % neutr.	112	128	172	156

Nejlepší dlouhodobé stability se dosáhne s polyakrylovou kyselinou, u níž je 5 až 10 mol % karboxylových skupin neutralizováno.

Příklad 15

70 hmot. %-ní vodná suspenze přírodního mramoru o takové zrnitosti, že 60 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2\mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100), byla dispergována 0,33 hmot. %, vztaženo na suchý mramor, různého percentuálního molárního složení kopolymeru z příkladu 12 a 0,06 hmot. %, vztaženo na suchý mramor, částečně neutralizovaného polyakrylátu (spec. viskozity 0,35, z příkladu 12) za intenzivního míchání (8000 ot./min, průměr míchacího kotouče 50 mm).

Mol % kationického monomeru	mol % anionického monomeru	viskozita suspenze po 1 hod
80 mol %	20 mol %	680 mPa.s
87 mol %	13 mol %	580 mPa.s
95 mol %	5 mol %	172 mPa.s
100 mol %	0 mol %	420 mPa.s

Optimální monomerní složení kationického polyelektrolytu je asi 95 mol % kationické sloučeniny a 5 mol % anionické sloučeniny.

Příklad 16

67 hmot. %-ní vodná suspenze přírodního mramoru s ekvivalentním sférickým středním průměrem částic $12\ \mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100) byla rozemleta podle následujícího předpisu v Dynamillu (0,6 l mlecí kontejner) při použití skleněných mlecí^{ch} tělísek ($\varnothing 1\ \text{mm}$) na křivku zrnitosti tak, že 60 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2\ \mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100).

Předpis:

5000 g mramoru

15 g amfoterního kationického polymeru odpovídajícího vzorci z příkladu 12

1,35 g polyakrylové kyseliny (spec. viskozity 0,54),
5 mol % karboxylových skupin neutral. NaOH, přidáno před mletím

3,15 g polyakrylové kyseliny (spec. viskozity 0,54),
5 mol % karboxylových skupin neutral. NaOH, přidáno

během mletí

2472 g vody

viskozita v mPa.s:	po 2 hod	1 dni	5 dnech	10 dnech	20 dnech
	200	116	148	104	104

V příkladu 16 je zřetelně prokázáno, že při *drůh* a kombinaci anionických a kationických polyelektrolytů podle vynálezu a také mletím se připraví jemnozrnná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů s nízkou a po týdny stabilní viskozitou.

Příklad 17

67 hmot. %-ní vodná suspenze křídý "Champagne" s ekvivalentním sférickým středním průměrem částic 12 μm (měřeno na Sedigrafu 5100) byla rozemleta podle následujícího předpisu v Dynamillu (0,6 l mlecí kontejner) při použití skleněných mlecích tělísek (ϕ 1 mm) na křivku zrnitosti tak, že 67 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr < 2 μm (měřeno na Sedigrafu 5100).

Předpis:

5000 g křídý "Champagne"

25 g amfoterního kationického polymeru
z příkladu 12

0,5 g polyakrylové kyseliny (spec. viskozity 0,54),
5 mol % karboxylových skupin neutral. NaOH, přidáno
před mletím

2472 g vody

viskozita v mPa.s:	po 1 hod	1 dni	5 dnech	10 dnech	20 dnech
	2400	3900	>5000		

2,5 g polyakrylové kyseliny (spec. viskozity 0,54),
5 mol % karboxylových skupin neutral. NaOH, přidáno
5 min po mletí za intenzivního míchání
(8000 ot./min, průměr míchacích kotoučů 50 mm)

viskozita v mPa.s:	po 1 hod	1 dni	5 dnech	10 dnech	20 dnech
	235	230	200	200	210

V příkladu 17 je zřetelně prokázáno, že také pozdější přidavek anionického polyelektrolytu podle vynálezu má za následek enormní snížení viskozity a viskozita zůstává po týdny stabilní.

Příklad 18

60 hmot. %-ní vodná suspenze přírodního mramoru s ekvivalentním sférickým středním průměrem částic $12\ \mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100) byla rozemleta podle následujícího předpisu v Dynomillu (0,6 l mlecí kontejner) při použití skleněných mlecích tělísek ($\phi 1\ \text{mm}$) na křivku zrnitosti tak, že 88 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2\ \mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100).

Předpis:

5000 g	mramoru
40 g	amfoterního kationického polymeru z příkladu 12
1,35 g	polyakrylové kyseliny (spec. viskozity 0,54), 5 mol % karboxylových skupin neutral. NaOH, přidáno před mletím
2,65 g	polyakrylové kyseliny (spec. viskozity 0,54), 5 mol % karboxylových skupin neutral. NaOH, přidáno během mletí
3363 g	vody

viskozita v mPa.s:	po 1 hod	1 dni	4 dnech	8 dnech	11 dnech
	500	520	400	400	390

Také vysoké jemnosti, jaké nacházejí upotřebení v natíracích recepturách jsou bez problému připravitelné mletím hrubě rozdrcené suroviny při vysokých koncentracích.

Příklad 19

67 hmot. %-ní vodná suspenze přírodní křídý "Champagne" s ekvivalentním sférickým středním průměrem částic $18\ \mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100) byla rozemleta podle následujícího předpisu v Dynomillu (0,6 l mlecí kontejner) při použití skleněných mlecích tělísek ($\phi\ 1\ \text{mm}$) na křivku zrnitosti tak, že 67 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2\ \mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100).

Předpis:

5000 g křídý "Champagne"

37,5 g amfoterního kationického polymeru
z příkladu 12

1,35 g polyakrylové kyseliny (spec. viskozity 0,54),
5 mol % karboxylových skupin neutral. NaOH, přidáno
před mletím

7,65 g polyakrylové kyseliny (spec. viskozity 0,54),
5 mol % karboxylových skupin neutral. NaOH, přidáno
během mletí

2486 g vody

viskozita v mPa.s:	po 1 hod	1 dni	4 dnech	7 dnech
	212	170	132	124

Příklad 20

V poloprovodním měřítku byl v příkladu 16 použitý přírodní mramor, umlet ve vertikálně uspořádaném perlovém mlýnu (Süssmeier o obsahu 180 l) při použití skleněných mlecích tělísek (ϕ 1 až 2 mm) na křivku *zrnitost*, tak, že 63 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2 \mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100), při koncentraci 67,6 hmot. % tuhé látky.

V šarži cca. 600 kg bylo vyrobeno 50 t této suspenze.

Předpis:

400 kg mramoru

1,4 kg amfoterního kationického polymeru
z příkladu 12

0,12 kg polyakrylové kyseliny (spec. viskozity 0,54),
5 mol % karboxylových skupin neutral. NaOH, přidáno
před mletím

0,24 kg polyakrylové kyseliny (spec. viskozity 0,54),
5 mol % karboxylových skupin neutral. NaOH, přidáno
během mletí

197 kg vody

Hodinový výkon perlového mlýnu činil 500 l suspenze/hod.

viskozita :	po 1 hod	1 dni	7 dnech	14 dnech	21 dnech
cP	230	230	150	150	160

Příklad 21

V poloprovozním měřítku byl mramor použitý v příkladu 16 umlet

ve vertikálně uspořádaném perlovém mlýnu (Süssmeier o obsahu 180 l) při použití skleněných mlecích tělísek (ϕ 1 až 2 mm) na křivku rozložení zrn tak, že 70 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2\mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100), při koncentraci 70,6 hmot. % tuhé látky.

V šarži cca. 600 kg byly vyrobeny 4 t této suspenze.

Předpis:

400 kg mramoru

2,0 kg amfoterního kationického polymeru
z příkladu 12

0,12 kg polyakrylové kyseliny (spec. viskozity 0,54),
5 mol % karboxylových skupin neutral. NaOH, přidáno
před mletím

0,36 kg polyakrylové kyseliny (spec. viskozity 0,54),
5 mol % karboxylových skupin neutral. NaOH, přidáno
během mletí

168 kg vody

Hodinový výkon činil 500 l suspenze/hod.

viskozita :	po 1 hod	1 dni	7 dnech	14 dnech	21 dnech
	450	420	400	400	400

Příklad 22

70 hmot. %-ní vodná suspenze oxidu titaničitého o takovém rozložení zrn, že 94 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2 \mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100), byla dispergována při silných stříhových silách (8000 ot./min, průměr míchacího kotouče 50 mm)

Předpis:

1500 g TiO_2

7 g amfoterního kationického polymeru
z příkladu 12 a přidat

640 g vody

viskozita v mPa.s:	po 1 hod	1 dni	10 dnech	20 dnech
	275	-	300	290

Příklad 23

65 hmot. %-ní vodná suspenze oxidu titaničitého o takovém rozložení zrn, že 94 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2 \mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100), byla dispergována při silných stříhových silách (8000 ot./min, průměr míchacího kotouče 50 mm)

Předpis:

1250 g TiO_2

2 g amfoterního kationického polymeru
z příkladu 2 a přidat

675 g vody

viskozita v mPa.s:	po 1 hod	1 dni	10 dnech	20 dnech
	350	370	400	420

Příklad 24

60 hmot. %-ní vodná suspenze přírodního CaSO_4 o takovém rozložení zrn, že 23 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2 \mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100), byla

dispergována při silných stříhových silách (8000 ot./min, průměr míchacího kotouče 50 mm)

Předpis:

1000 g CaSO_4

3,6 g amfoterního kationického polymeru
z příkladu 12 a přidat

670 g vody

viskozita v mPa.s:	po 1 hod	1 dni	10 dnech	20 dnech
	350	390	400	

Příklad 25

63 hmot. %-ní vodná suspenze CaCO_3 (74,5 % ní suspenze z příkladu 7 A) a suchého mastku, kde 47 hmot. % částic vykazuje ekvivalentní sférický průměr $< 2 \mu\text{m}$ (měřeno na Sedigrafu 5100), byla dispergována při silných stříhových silách (8000 ot./min, průměr míchacího kotouče 50 mm) tak, že vznikne 1 : 1 směs mastek/ CaCO_3 .

Předpis:

670 g 74,5 % ní suspenze z příkladu 7 A

549 g suchého mastku 91 % niho

2,8 g amfoterního kationického polymeru
z příkladu 12 a přidat

594 g vody

viskozita v mPa.s:	po 1 hod	1 dni	2 dnech
	450		500

Příklad použití

Byla zkoumána retence (při výrobě papíru) mramorové suspenze
připravené v příkladech 20 a 21 ve srovnání s mramorovou
suspenzí připravovanou dnes obvykle s anionickými dispergačními
činidly.

Podmínky testu:

Látka: 80 % březový sulfát
20 % borovicový sulfát

stupeň mletí 23° SR

Retenční pomocný prostředek: 0,05 % polyakrylamid (mezí viskozita 700 ml/g)

Průběh zkoumání retence podle firmy Britt-Jar Paper Research Material, SYRACUSE, USA:

1. 275 ml 2 %-ní vláknité suspenze, (3,63 g absolutně suchých vláken) jakož i 275 ml destilované vody dát do Britt-Jar-(ovy) kádinky;
2. Britt-Jar-(ovo) míchadlo nastavit na 700 ot./min;
3. 25,4 ml 5 %-ní suspenze minerálu a/nebo plniva a/nebo pigmentu přidat
4. po 20 s přidat odpovídající množství retenčního prostředku
5. po dalších 25 s otevřít odtokový kohout a 100 ml síťové vody nechat odtéci.
6. V síťové vodě se stanoví podíl CaCO_3 komplexometricky po rozložení, působením HCl nebo tavením, — AAS. U jiných minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů se síťová voda filtruje přes membránový filtr, zpopelní při 600 °C alkalickým tepelným rozkladem, např. s NaOH/KOH v zirkonovém kelímku, převede na

bezvodou formu a v okyseleném stavu se stanoví prostřednictvím AAS.2 ohledem na příslušný přepočítací faktor může být stanovena obsah dvanácti minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů.

Ze
7. zapsaného podílu minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů na 100 ml a ze v sítové vodě stanoveného podílu minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů na 100 ml lze vypočítat retenci plniva.

Výsledky:

Produkty:

retence plniva
při prvním nanesení

Anionicky stabilizovaná suspenze
s 60 % < 2 μ m
(0,15 % natriumpolyakrylát spec.
viskozita 0,35)

41,1 %

Anionicky stabilizovaná suspenze
 se 70 % < 2 μm 35,3 %
 (0,3 % natriumpolyakrylát spec.
 viskozita 0,54)

Suspenze z příkladu 19 61,9 %

Suspenze z příkladu 20 67,8 %

Použitím mramorové suspenze vyrobené novým způsobem podle vynálezu je možné zvyšování retence plniva bez negativního působení na formaci papíru, což představuje ohromný skok ve vývoji.

Vodné suspenze jakož i způsob jejich výroby podle vynálezu vykazují následující výhody:

- na rozdíl od dosud známých způsobů je možné vyrobit vysoce koncentrovanou (≥ 60 hmot. %) suspenzi minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů mokrým mletím hrubě drcené suroviny.
- suspenze vykazují výtečnou skladovací stabilitu při nízké viskozitě.
- při použití z toho vyplývají např. velké výhody, zejména

pokud jde o retenci plniva ve výrobě papíru.

- mletí a dispergace je možná při vysokých mlecích silách a při teplotě varu vody.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Vodná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů obsahující ≥ 60 % hmotnostních tuhých látek vztaženo na suchý minerál nebo suché plnivo nebo suchý pigment, přičemž minerál nebo plnivo nebo pigment jsou dispergovány alespoň jedním dispergovadlem, *vyznačující se tím*, že obsahuje dispergovadlo obsahující

alespoň jeden amfoterní polyelektrolyt, v němž počet záporných nábojů v aniontových monomerních jednotkách se rovná počtu kladných nábojů v kationtových monomerních jednotkách, které popřípadě obsahují navíc neutrální monomerní jednotky, a/nebo

alespoň jeden amfoterní kationtový polyelektrolyt, v němž neneutrální monomerní jednotky nesou převážně kladné náboje, a/nebo

alespoň jeden amfoterní aniontový ^{poly}elektrolyt, v němž neneutrální monomerní jednotky nesou převážně záporné náboje, a/nebo

alespoň jeden částečně neutralizovaný aniontový polyelektrolyt, a/nebo

alespoň jeden částečně neutralizovaný amfoterní aniontový polyelektrolyt, v němž neneutrální monomerní jednotky nesou převážně záporné náboje,

přičemž amfoterní, amfoterní kationtové a amfoterní aniontové polyelektrolyty obsahují kvarterní amoniové skupiny a částice plniva a/nebo pigmentu a/nebo minerálu nesou náboj, který je vzhledem k vnějšku neutrální nebo kladný.

2. Vodná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů podle nároku 1, obsahující ≥ 60 % hmotnostních tuhých látek vztaženo na suchý minerál nebo suché plnivo nebo suchý pigment, přičemž minerál nebo plnivo nebo pigment jsou dispergovány dispergovadlem, obsahujícím kationtový polyelektrolyt a aniontový polyelektrolyt a kationtový polyelektrolyt je v množství, při němž dispergované částice minerálů nebo plniv nebo pigmentů nesou kladný náboj, *vyzna-*

čující se tím, že dispergovadlo je směsí jednoho nebo více kationtových polyelektrolytů a/nebo jednoho nebo více amfoterních kationtových polyelektrolytů, u nichž neneutralní monomerní jednotky mají převážně kladný náboj, a jednoho nebo více částečně neutralizovaného aniontového polyelektrolytu a/nebo jednoho nebo více částečně neutralizovaného amfoterního aniontového polyelektrolytu, u něhož neneutralní monomerní jednotky mají převážně negativní náboj.

3. Vodná suspenze podle nároku 2, *vyznačující se tím, že obsahuje dispergovadlo, které je směsí jednoho nebo více homopolymerních kationtových polyelektrolytů a/nebo jednoho nebo více kopolymerních amfoterních kationtových polyelektrolytů, u nichž neneutralní monomerní jednotky mají převážně kladný náboj, a jednoho nebo více homo- a/nebo kopolymerních částečně neutralizovaných aniontových polyelektrolytů a/nebo jednoho nebo více amfoterních aniontových částečně neutralizovaných polyelektrolytů, u nichž neneutralní monomerní jednotky mají převážně záporný náboj.*

4. Vodná suspenze podle nároku 1, *vyznačující se tím, že dále obsahuje alespoň jeden kationtový polyelektrolyt.*

5. Vodná suspenze podle nároku 1 nebo 4, *vyznačující se tím, že obsahuje dispergovadlo, které je směsí*

a) *alespoň jednoho kationtového polyelektrolytu a/nebo alespoň jednoho amfoterního kationtového polyelektrolytu, v nichž neneutralní monomerní jednotky nesou převážně kladné náboje, a*

b) *alespoň jednoho částečně neutralizovaného aniontového polyelektrolytu a/nebo alespoň jednoho částečně neutralizovaného amfoterního aniontového polyelektrolytu, v nichž neneutralní monomerní jednotky nesou převážně záporné náboje,*

přičemž kationtový polyelektrolyt a/nebo amfoterní kationtový polyelektrolyt jsou přítomné v množství, při němž částice dispergovaného minerálu nebo plniva nebo pigmentu nesou kladné náboje.

6. Vodná suspenze podle nároku 2 nebo 3, *vyznačující se*

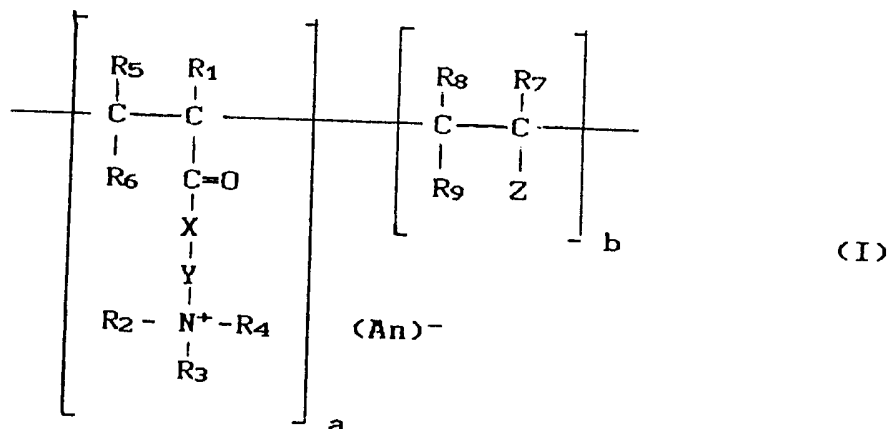
tím, že obsahuje dispergovadlo obsahující kationtový polyelektrolyt a/nebo amfoterní kationtový polyelektrolyt, u nichž neneutrální monomerní částice mají převážně kladné náboje, které nese funkční skupina v substituentu ethylenového hlavního řetězce, která produkuje kladné náboje.

7. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, vyznačující se tím, že obsahuje amfoterní aniontový a kationtový a amfoterní kationtový polyelektrolyt nesoucí funkční skupinu produkující kladný náboj v substituentu ethylenického hlavního řetězce a obsahující kvarterní amoniové skupiny, karboxylové skupiny a/nebo sulfonové skupiny a/nebo kyselé, ester kyseliny fosforečné obsahující skupiny, přičemž substituent nesoucí kationtový náboj je vázaný na hlavní řetězec přes skupinu $-C(=O)NH-$ nebo $-C(=O)O-$.

8. Vodná suspenze podle nároků 2, 3 a 6, vyznačující se tím, že obsahuje amfoterní kationtový polyelektrolyt, v němž substituent nesoucí kationtový náboj je vázaný na hlavní řetězec přes skupinu $-C(=O)NH-$ nebo $-C(=O)O-$.

9. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, vyznačující se tím, že obsahuje aniontový částečně neutralizovaný a amfoterní aniontový částečně neutralizovaný polyelektrolyt s karboxylovými skupinami, přičemž aniontový částečně neutralizovaný polyelektrolyt je homopolymerní a/nebo kopolymerní polyelektrolyt.

10. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, vyznačující se tím, že jako amfoterní aniontový a amfoterní kationtový polyelektrolyt obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce I



v němž

R_1, R_5, R_6 a R_7 značí H, a/nebo

R_1 až R_7 značí C_{1-18} alkyl, zejména C_{1-6} alkyl, optimálně CH_3 nebo H, a/nebo C_6 aryl, zejména nesubstituovaný,

R_8 a R_9 značí H a/nebo C_{1-18} alkyl, zejména C_{1-6} alkyl, optimálně CH_3 a/nebo H, a/nebo C_6 aryl, zejména nesubstituovaný, přičemž výhodná je substituce, kdy

R_1 je H nebo CH_3 , R_2 a R_3 jsou CH_3 nebo C_2H_5 , R_4 je CH_3 až C_4H_9 a jeho isomery,

R_5 a R_6 jsou H, R_7 je H nebo CH_3 , R_8 a R_9 jsou H,

X je O nebo NH,

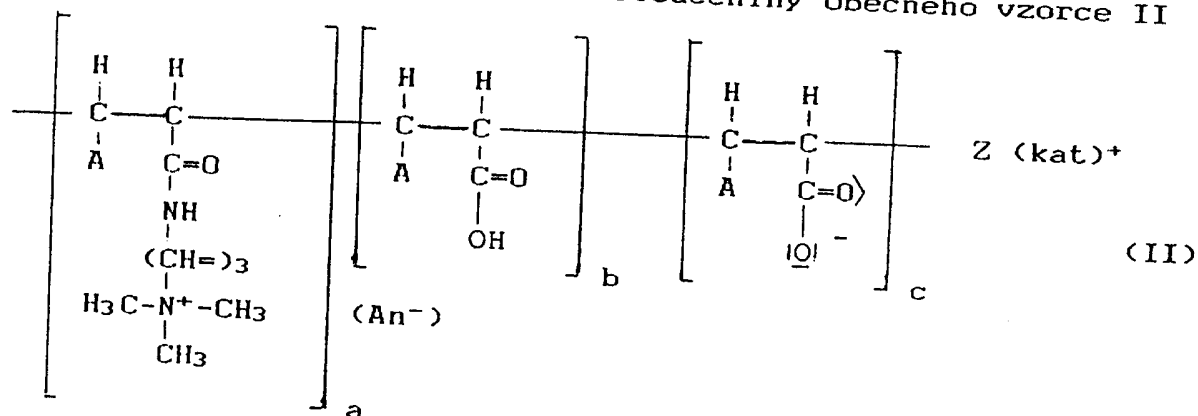
Y je CH_2 až C_5H_{10} ,

Z značí $-COOH$ a/nebo $-(CH_2)_n-COOH$ a/nebo $-(CH_2)_n-SO_2OH$, kde n je 1 až 18, a/nebo p-fenylen- $-SO_2OH$ a/nebo kyselou esterovou skupiny kyseliny fosforečné,

a+b jsou poměrná množství monomerů ve vzorci I v rozsahu 5:95 až 99:1 a

$(An)^-$ je chlorid a/nebo bromid a/nebo jodid a/nebo HSO_4^- a/nebo $CH_3SO_4^-$ a/nebo dusitan.

11. Vodná suspenze podle nároku 6, vyznačující se tím, že jako polyelektrolyty obsahuje sloučeniny obecného vzorce II



v němž Z je podíl $c/\text{valence (kat)}^+$ a když $c=0$, pak $Z=0$ a

$(\text{kat})^+$ je kation alkalického kovu a/nebo kovu alkalických zemin a/nebo aminový a/nebo alkanolaminový a/nebo kvarterní amoniový kationt,

$(An)^-$ je chlorid, bromid, jodid, HSO_4^- , $CH_3SO_4^-$ nebo dusitan,

příčemž polyelektrolyty a, b, c jsou přítomné v následujících poměrech

amfoterní aniontový	amfoterní	amfoterní kationtový
a = 49 až 47 mol %	a = 50 mol %	a = 51 až 80 mol %
b+c = 51 až 53 mol %	b+c = 50 mol %	b+c = 49 až 20 mol %

12. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že obsahuje sloučeniny obecného vzorce II, v němž substituent Z je částečně neutralizovaný kationty alkalických kovů a/nebo kovů alkalických zemin, přičemž stupeň neutralizace je v rozsahu 1 až 99 mol %.

13. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že obsahuje sloučeniny obecného vzorce II, v němž stupeň neutralizace substituentu Z kationty alkalických kovů je v rozsahu 1 až 25 mol %.

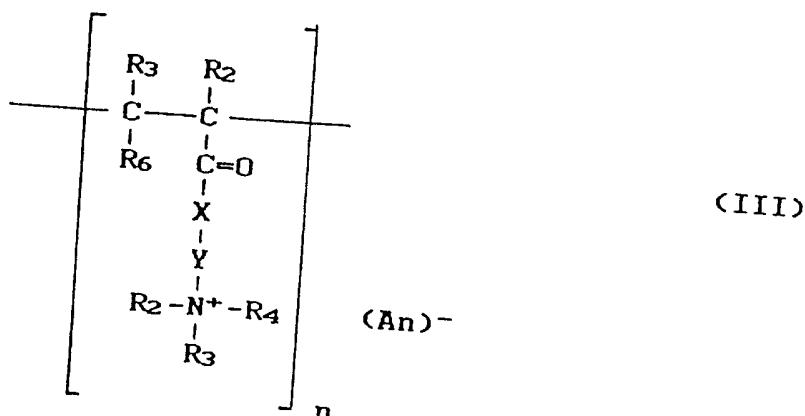
14. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že obsahuje sloučeniny obecného vzorce II, v němž substituent Z je zcela neutralizovaný, když kationty jsou dvouvalentní kationty, třívalentní kationty, NH_4^+ , primární, sekundární nebo terciární aminy nebo kvarterní amoniové ionty.

15. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že obsahuje sloučeniny obecného vzorce II, v němž substituent Z je neneutralizovaný.

16. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že obsahuje polyelektrolyty s molárním poměrem aniontového náboje ke kationtovému náboji v rozsahu 55:45 až 51:49.

17. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že obsahuje polyelektrolyty, jež všechny jsou s neutralizačním stupněm aniontové složky, s výjimkou čistých kationtových elektrolytů, v rozsahu 0,1 až 100 mol % při neutralizaci kationty alkalických zemin.

18. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že jako kationtový elektrolyt obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce III

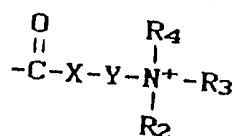


v němž

R_1 , R_5 a R_6 značí H. a/nebo

R_1 až R_5 značí C_{1-6} alkyl a/nebo C_6 aryl,

R_5 je popřípadě skupina



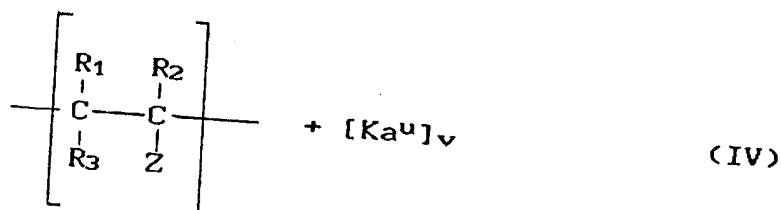
v níž X je O a/nebo NH,

Y je $-CH_2-$ až $-C_5H_{10}-$,

n je 20 až 3 000 a

$(An)^-$ je chlorid a/nebo bromid a/nebo jodid a/nebo $CH_3SO_4^-$ a/nebo dusitan.

19. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, vyznačující se tím, že jako aniontový částečně neutralizovaný polyelektrolyt obsahuje alespoň jednu sloučeninu obecného vzorce IV



v němž

Z je $-COOH$ a/nebo $-(CH_2)_nCOOH$ a/nebo $-(CH_2)_n-SO_2OH$ a/nebo p -fenylen- $-SO_2OH$ a/nebo kyselá esterová skupina kyseliny fosforečné,

R_1 je H nebo CH_3 ,

R_2 a R_3 značí H a/nebo C_{1-6} alkyl a/nebo C_6 aryl, a R_2 nebo

R₃ popřípadě značí Z, je-li Z skupina -COOH,

u je náboj +I a/nebo +II a/nebo +III,

Ka je iont alkalického kovu a/nebo kovu alkalické zeminy,

v je 59 až 95 mol % pro počet Z v monomeru,

v je 5 až 41 mol % děleno u a

n je 1 až 12.

20. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že obsahuje aniontový polyelektrolyt a/nebo amfoterní aniontový polyelektrolyt, v nichž je 1 až 70 mol % kyselých skupin neutralizovaných, specifická viskozita "Eta" částečně neutralizovaného aniontového polyelektrolytu a/nebo amfoterního aniontového polyelektrolytu ve směsi s kationtovým a/nebo amfoterním kationtovým polyelektrolytem, měřená ve formě úplné soli, je v rozsahu 0,2 až 1,0 a stupeň polymerace kationtového polyelektrolytu a/nebo amfoterního kationtového polyelektrolytu ve směsi s částečně neutralizovaným aniontovým polyelektrolytem a/nebo amfoterním aniontovým částečně neutralizovaným polyelektrolytem, měřený mezní viskozitou, je v rozsahu 5 až 50 ml/g a mezní viskozita kationtového a/nebo amfoterního kationtového polyelektrolytu, požívaného ve vodné suspenzi, je v rozsahu 9,2 až 48,5 ml/g.

21. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že obsahuje amfoterní aniontový a amfoterní neutrální a amfoterní kationtový polyelektrolyt se stupněm polymerace v rozsahu 5 až 150 mPa.s, měřený viskozitou.

22. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že obsahuje 97,0 až 99,97 % hmotnostních minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů nebo vody a 0,03 až 3,0 % hmotnostní amfoterních polyelektrolytů s obsahem tuhých látek 60 až 80 % hmotnostních, vztaženo jednotlivě na suchý materiál a suché plnivo a suchý pigment.

23. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že obsahuje 97,0 až 99,89 % hmotnostních minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů a vodu a 0,11 až 3,0 % hmotnostních směsi kationtových a/nebo amfoterních kationtových a částečně neutralizovaných aniontových a/nebo

částečně neutralizovaných amfoterních aniontových polyelektrolytů s obsahem tuhých látek 60 až 80 % hmotnostních, vztaženo jednotlivě na suchý minerál a suché plnivo a suchý pigment.

24. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že obsahuje minerály a/nebo plniva a/nebo pigmenty, obsahující prvky druhé a/nebo třetí hlavní skupiny a/nebo čtvrté podskupiny periodické soustavy prvků.

25. Vodná suspenze podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že jako minerály a/nebo plniva a/nebo pigmenty obsahuje přírodní uhličitán vápenatý, srážený uhličitán vápenatý a/nebo mramor, křídou, dolomit a/nebo dolomit obsahující uhličitán vápenatý.

26. Způsob výroby vodné suspenze podle některého z předchozích nároků, *vyznačující se tím*, že se

a) vodná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů mele za vlhka se směsí dispergovadel a se směsí látek usnadňujících mletí, přičež se k ní přidají

b) před mletím amfoterní polyelektrolyty nebo

c) část amfoterních polyelektrolytů se přidá před mletím a

d) část amfoterních polyelektrolytů se přidá během mletí, a/nebo

e) část amfoterních polyelektrolytů se přidá po umletí, nebo se

a) vodná suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů mele za mokra společně se směsí dispergovadel a směsí pomocných látek usnadňujících mletí, přičemž se

b) před mletím přidá část částečně neutralizovaných aniontových a/nebo částečně neutralizovaných amfoterních aniontových polyelektrolytů a

c) během mletí se přidá část částečně neutralizovaných aniontových a/nebo částečně neutralizovaných amfoterních aniontových polyelektrolytů, a/nebo

d) se část částečně neutralizovaných aniontových a/nebo částečně neutralizovaných amfoterních aniontových polyelektrolytů přidá po mletí a

e) kationtový a/nebo amfoterní kationtový polyelektrolyt se

přidá před mletím, nebo se přidá

f) část kationtových a/nebo amfoterních kationtových polyelektrolytů před mletím a

g) část kationtových a/nebo amfoterních kationtových polyelektrolytů se přidá během mletí, a/nebo

h) část kationtových a/nebo amfoterních kationtových polyelektrolytů se přidá po u~~u~~mletí.

27. Použití vodné suspenze minerálů a/nebo plniv a/nebo pigmentů podle některého z nároků 1 až 25 při výrobě papíru, popřípadě úpravě jeho povrchu, pigmentování povrchu papíru v klíčicím lisu stroje na výrobu papíru a při promazávání papíru, v předběžném promazávání, popřípadě v krycím promazávání při postupu promazávání, při broušení dřeva k zabránění jeho porušování, v promazávacím odpadu k zabránění jeho porušování, ke kontrole pryskyřice v papírenské kaši, v koloběhu vody papírenského stroje ke snížení potřeby chemického kyslíku, v čeřicím zařízení při úpravě odpadní vody, k vyvločkování aniontově stabilizovaných suspenzí pigmentů a/nebo minerálů a/nebo plniv ve výrobě papíru nebo k vyvločkování a immobilizaci natíraných barev při natírání.

Zastupuje: