



F1000093852B



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen(B) (11) KUULUTUSJULKAISU  
UTLAGGNINGSSKRIFT

93852

O (15) Patenti myöntetty  
Patent meddelat 12 06 1995

(51) Kv.1k.6 - Int.cl.6

C 09C 3/10

(21) Patenttihakemus - Patentansökning	880615
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	10.02.88
(24) Alkupäivä - Löpdag	10.02.88
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	12.08.88
(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.02.95
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
	11.02.87 FR 8701897 P

(71) Hakija - Sökande

1. Coatex S.A., 35, Cours Aristide Briand, 69300 Caluire, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Ravet, Georges, Route Louis Paradel, Saint-Genis-Les-Ollières, 69290 Graponne, France, (FR)  
 2. Bonnet, Catherine, 103, Boulevard de l'Europe, 69310 Pierre Benite, France, (FR)  
 3. Mongoin, Jacques, 6, Place Colbert, 69001 Lyon, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä stabiilin, hienojakoisen pigmenttisuspension valmistamiseksi  
 Förfarande för framställning av en stabil, förfinad pigmentsuspension

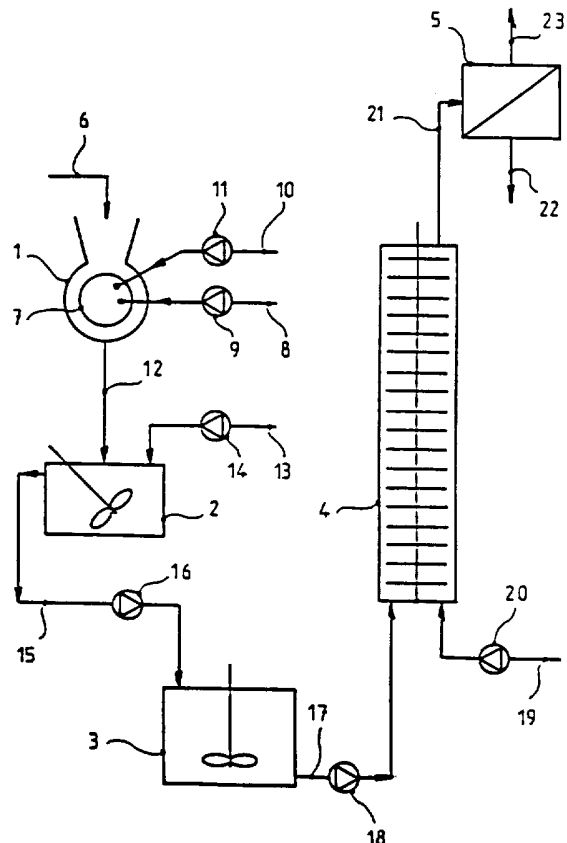
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP B 108842 (C 01F 11/18), NO B 166235 (C 09C 3/00), SE B 442171 (C 01F 17/00),  
 US A 4554307 (C 09D 3/74)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Karkean mineraalaineen esikäsitteily-  
 aine, jonka avulla mainitussa aineksee-  
 sa läsnä olevien turpoavien savi-  
 en haitallinen viskosifioiva vaikutus saadaan  
 poistetuksi, ainetta käytetään sanotun  
 aineksen esikäsitteilyyn ennen kuin se  
 jalostetaan vesiympäristössä hienope-  
 sullalla tai jauhamalla, aine on tunnettu  
 siitä, että tarkoituksena saada jalos-  
 tettu pigmenttiainesuspensioita, joi-  
 den pitoisuus on vähintään 75 painopro-  
 senttia, viskositeetti matala ja ajan  
 suhteen stabiili, sanottu esikäsitte-  
 lyaine muodostuu happamista polyme-  
 ereista ja/tai kopolymeereistä, jotka  
 sisältävät vähintään yhden karbokeyy-  
 lietyleenimonomeerin.

Runsaasti pigmenttiainemineraalaineesta  
 sisältävät suspensiot valmistetaan esi-  
 käsitellystä mineraalaineesta.



Förbehandlingsmedel för grova mineralämnen medelst vilket den skadliga viskositetande inverknigen av i nämnda ämnen närvarande svällande leror kan elimineras, medlet används för förbehandling av nämnda ämne förrän det förädlas i vattenmiljö medelst slipning och malning, medlet kännetecknas av att ändamålet är att erhålla förädlade pigmentämnessuspensioner med en halt på minst 75 viktprocent, lågviskositet och tidstabilitet, nämnda förbehandlingsmedel består av sura polymerer och/eller kopolymerer innehållande minst en karboxyletylenmonomer.

Suspensioner innehållande rikligt pigmentmineralmaterial framställs från det förbehandlade mineralämnet.

Menetelmä stabiilin, hienojakoisen pigmenttisuspension valmistamiseksi - Förfarande för framställning av en stabil, förfinad pigmentsuspension

Keksinnön kohteena on menetelmä ajan suhteen stabiilin, hienojakoisen pigmenttisuspension valmistamiseksi, jonka konsentraatio on vähintään 75 paino-% ja viskositeetti on alhainen, lähtien karkearakeisesta mineraaliaineksesta, joka sisältää viskositeettia suurentavaa, turpoavaa savea epäpuhtautena.

Jo pitkään on käytetty sellaisia mineraaleja, kuten kalsiumkarbonaattia, -sulfaattia tai -silikaattia samoin kuin titaanidioksidia, talkkia tai kaoliineja valmistettaessa teollisia tuotteita, joita tarvitaan maaleissa, paperin päällystämässä, täyteaineina kumeissa ja synteettisissä hartseissa jne.

Koska kaikki nämä mineraalit eivät ole rakenteeltaan sekoittamista helpottavia, luonnostaan levymäisiä, kuten jotkin aineet, esimerkiksi alumiinisilikaatit, joita yleensä kutsutaan kaoliineiksi, niin alan ammattimiehen on muutettava ne hiertämistä ja/tai jauhatusta käyttäen, jotta hän saisi erittäin hienojakoisia vesisuspensioita, joissa hiukkaset ovat mahdollisimman pienikokoiset eli läpimitaltaan alle muutaman mikrometrin.

Alan kirjallisuudessa kuvaillaan, kuinka tärkeää ja monimutkaista mineraalien hierto tai jauhatus vesiväliainees-

sa on, jotta laatu olisi pigmenttisovellutukseen sopivaa. Esimerkiksi paperin päällystyksessä on tunnettua, että päällystemassa, jossa on mineraalipigmenttiaineita, kuten kaoliineja, kalsiumkarbonaattia, kalsiumsulfaattia tai titaanidioksidia suspensionona vedessä, sisältää myös sideaineita, dispergointiaineita ja muita lisäaineita, kuten saostus- tai väriaineita.

Viime vuosina on huomattu, että paperin päällystyksessä on parasta käyttää pigmenttiainesuspensioita, jotka sisältävät mahdollisimman paljon kuiva-aineita, jotta paperin dimensionaalinen stabiliteetti ja erityisesti paperiaineen päälle levitetyn kerroksen fysikaaliset ominaisuudet, esimerkiksi kiilto, parantuisivat.

Jotta päällystykseseen tarkoitettujen mineraalipigmenttiainesuspensioiden kuiva-ainepitoisuus saataisiin mahdollisimman korkeaksi, vesisuspensioissa on ehdotettu käytettäväksi raekooltaan karkeampia mineraaleja.

Tällaista raekooltaan karkeampaa suspensiota on kuvattu esimerkiksi GB-patentissa 1 204 511. Se on toteutettu dispergoimalla vesifaasiin valkeaa liitua (chalk whiting), joka sisältää 75 painoprosenttia hiukkasia, jotka ovat kooltaan alle 2 mikrometriä, kuiva-ainepitoisuudessa 70-85 painoprosenttia, jolloin läsnä on dispergointiainetta, joka on polyakryylihapon natriumsuola.

Mainitun valkean liidun raekoon saavuttamiseksi tarvitaan jauhatusta, joko kuivana tai kosteana.

Kuivajauhatuksessa hienonnetut mineraalit täytyy lajitella, jotta liian suuret hiukkaset saataisiin poistetuksi mahdollisimman tarkasti.

Jos jauhatus tehdään kosteassa, jauhatuksesta syntyvän suspension kuiva-ainepitoisuus voi olla korkeintaan 70 painoprosenttia viskositeetin kasvun vuoksi. Sanottu suspensio onkin kuivatettava kuiva-ainepitoisuuden lisäämiseksi joko osaksi tai kokonaan, jolloin hiukkaset reagglomeroituvat osaksi, jolloin alan ammattimies joutuu jaottelemaan kuivan mineraaliaineksen koon mukaan.

Koska tämä menetelmä pinnoituksessa käytettävien pigmenttiainesuspensioiden kuiva-ainepitoisuuden lisäämiseksi on monimutkainen ja kallis, on ehdotettu toista menetelmää.

Tässä toisessa menetelmässä käytetään hiertämisessä tai jauhatuksessa kosteassa yhä parempia hienonnusaineita, jotka edistävät hienonnusta, hiukkasten jakautumista ja suspensioiden viskositeetin pysymistä sallituissa rajoissa.

Eräässä hienonnusaineessa, jota on kuvattu FR-patentissa 2 488 814, on alkalista akryylipolymeeriä ja/tai -kopolymeriä, joka keskimääräinen spesifinen viskositeetti on alle 0,8, ja joka muodostuu tämän polymeerin ja/tai kopolymerin eristetystä fraktiosta käyttäen polaarista liuotinta, jonka spesifinen viskositeetti on 0,3 - 0,8.

Tämäntyyppisellä hienonnusaineella haluttiin pääasiassa saada aikaan viskositeetiltaan heikko ja ajan suhteen

stabiili pigmenttiainesuspensio. Samalla saatiin lisätyksi kuiva-ainepitoisuus 76 painoprosenttiin, ei kuitenkaan sen yli.

Eräs toisentyyppinen dispergointiaine, jota kuvataan FR-patentissa 2 387 911, muodostuu akryyli- ja maleiinihapokopolymeerien suolasta, jonka keskimääräinen molekyyli-paino on 2000 - 10 000, ja jonka avulla voidaan valmistaa kalsiumkarbonaattipigmenttiainesuspensioita, joiden kuiva-ainepitoisuus on vain 40-60 painoprosenttia eikä voi kohota siitä.

Kolmas hienonnusainetyyppi, jota kuvataan FR-patentissa 2 531 444, koostuu akryylihapokopolymeereistä ja/tai -kopolymeereistä, jotka on osittain neutraloitu vähintään yhdellä neutralointiaineella, jolla on vähintään yksi yksiarvoinen funktio. Tällaisella hienonnusaineella saadaan stabilisoitua lietteiden reologiset ominaisuudet ajan suhteen, mutta kuiva-ainepitoisuutta ei saada suuremmaksi kuin 76 painoprosenttia.

Alan ammattikirjallisuudesta on löydettävissä useita ehdotuksia menetelmiksi, joita voi käyttää karkean mineraalilaineen jauhatuksessa. Menetelmät, joissa ehdotetaan lisättäväksi pigmenttiainesuspensioiden kuiva-ainepitoisuutta, laskemaan samanaikaisesti suspensioiden viskositeettia hienonnuksen aikana ja lisäksi estämään viskositeetin lisääntymistä ajan suhteen, esimerkiksi varastoinnin aikana, ovat osoittautuneet riittämättömiksi. Sillä vaikka useissa tapauksissa ehdotetuilla menetelmillä on ollut suotuista vaikutus muutoin, niin ei enää ole ollut,

kuten patentin hakija on havainnut, silloin, kun pigmenttisovellutuksiin tarkoitettut karkeat mineraalit sisälsivät turpoavia savia, vaikkapa hyvinkin pieniä määriä. Näissä tapauksissa on osoittautunut, että alalla aikaisemmin käytettävissä menetelmissä ei ole voitu lisätä vähäisessäkin määrin kuiva-ainepitoisuutta hierrettävissä tai jauhattavissa vesisuspensioissa.

Lisäksi ehdotettuja keinoja käytettäessä on usein aiheutettu samaan aikaan näiden suspensioiden viskositeetin lisääntymistä, jolloin mineraalien jalostusaste jää vailinlaiseksi, pigmenttiainesuspensioita on vaikea käsitellä myöhemmissä vaiheissa ja joskus suspensioissa tapahtuu jauhatuksen jälkeen kasautumista.

Keksinnön tarkoituksena on aikaansaada karkean mineraaliaineksen esikäsitelymenetelmä, joka estää turpoavien savien viskositeettia lisäävää vaikutusta, jotka savet ovat läsnä epäpuhtauksina mineraaliaineksessa.

Keksintö koskee näin ollen menetelmää ajan suhteen stabiilin, hienojakoisen pigmenttisuspension valmistamiseksi, jonka konsentraatio on vähintään 75 paino-% ja viskositeetti on alhainen, lähtien karkearakeisesta mineraaliaineksesta, joka sisältää viskositeettia suurentavaa, turpoavaa savea, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että ennen hienontamista vesipitoisessa väliaineessa hiertämisen tai jauhamisen avulla suoritetaan esikäsitely, joka käsittää seuraavat vaiheet:

a) suoritetaan sekoittaen karkearakeiselle mineraaliainekselle lähes kuiva impregnointi käyttäen 0,05-1 pai-

no-% esikäsitteilyaineen aktiivista ainetta suhteessa esikäsiteltävän karkearakeisen aineksen kuivapainoon, joka esikäsitteilyaine muodostuu yhdestä tai useammasta happamasta polymeerista ja/tai kopolymeerista, jotka mahdollisesti on osittain neutraloitu neutralointiaineella asteeseen, joka on korkeintaan 0,4 ja jotka käsittävät ainakin yhden karboksyloidun etyleenimonomeerin sekä joiden keskimääräinen molekyylipaino on 1000-8000,

b) vaiheesta a) saatuun impregnoituun reaktioseokseen lisätään mahdollisesti pieni vesimäärä, joka on korkeintaan 25 paino-% suhteessa karkearakeisen mineraaliaineksen kuivassa olomuodossa olevaan massaan,

c) impregnoitiseosta sekoitetaan kunnes saavutetaan viskoosin tahnan olomuoto ja/tai rakeisten hiukkasten olomuoto,

d) kohdasta c) saatua seosta käsitellään hydroksidin vesipitoisella liuoksella kunnes saavutetaan pH-arvo, joka on n. 9,

e) näin saatu, juokseva, vesipitoinen suspensio kootaan käytettäväksi hienontamisvaiheessa.

Aikaisemmin alalla käytetyissä menetelmissä kuvataan pääasiassa menetelmiä, jotka soveltuvat sellaisten karkeit-ten mineraalien jauhatukseen tai hiertämiseen, jotka eivät käytännöllisesti katsoen sisällä lainkaan turpoavia savia. Keksinnön mukaisesti käytettävä esikäsitteilyaine eroaa aikaisemmasta käytännöstä siinä, ettei sitä käytetä jauhatusvaiheessa vaan ennen sitä. Sen vaikutus hienonnettavaan karkeaan mineraaliainekseen on sellainen, että se valmistaa, "esikäsittelee", mineraalit kestämään jauhatus- tai hiertovaiheen saattamalla ne sellaiseen ti-



laan, että vesisuspensioiden kuiva-ainepitoisuus jauhatus- tai hiertovaiheessa lisääntyy huomattavasti ja että tästä vaiheesta saatavien pigmenttiainesuspensioiden pigmenttiaineraekoko on riittävä ja suspensioiden viskositeetti on heikko ja ajan suhteen stabiili.

Lisäksi keksinnön mukaisesti käytettävä esikäsittelyaine näyttää, patentin hakijan huomioitten mukaan, olevan yksin huono hienonnusaine, sillä sanotulla esikäsittelyaineella käsiteltyjen karkeitten mineraalien vesiväläilyneessä vain sanotun aineen läsnäollessa hienonnetut suspensiot ovat olleet huonosti jauhaantuneita tai niitä ei ole edes pystytty hienontamaan, niiden viskositeetti ja hiukkaskoko eivät ole olleet toivotunlaisia.

Esikäsittelyaine, joka vaikuttaa karkean mineraaliaineksen esikäsittelyvaiheessa ennen jauhatusta tai hiertoa, toimii hyvin alalla käytettävän jauhatusvaiheessa lisätyn hienonnusaineen kanssa. Niiden yhteisvaikutuksen ansiosta saadaan jalostettuja pigmenttiainesuspensioita, joiden kuiva-ainepitoisuus on erittäin korkea, viskositeetti heikko ja stabiili ja joissa hiukkasten koko on toivotunlainen, sovellutuksiin sopiva.

On yllättävää, että vaikkakin keksinnön mukaisesti käytettävä esikäsittelyaine ei ole hienonnusaine, niin se täyttää erinomaisesti tehtävänsä hienonnus- tai hiertovaiheessa, kun sanotun hienonnuksen tai hiertämisen aikana on läsnä myös tavanomaista hienonnusainetta.

Esikäsitteilyaine, kuten aiemmin on jo sanottu, muodostuu happamista polymeereista ja/tai kopolymeereista, jotka sisältävät vähintään yhtä karboksyloitua etyleenimonomeeria.

Keksintöön soveltuvista monomeereista voidaan mainita akryyli- ja/tai metakryylihappo, itakonihappo, krotonihappo, fumaarihappo, maleiinihappoanhydridi, samoin isokrotonihappo, akoniittihappo, mesakonihappo, sinapiinihappo, undekyleenihappo, angeliikkahappo ja hydroksiakryylihappo, akroleiini, akryyliamidi ja sen johdannaiset, akrylonitriili, akryyli- ja metakryylihappojen esterit ja erityisesti dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, imidatsolit, vinyylipyrrolidoni, vinyylikaprolaktaami, etyleeni, propyleeni, isobutyleeni, di-isobutyleeni, vinyyliasettaatti, styreeni ja sen johdannaiset, alfa-metyyli-styreeni, metyyli-vinyyliketoni, vinyylikloridit, hydroksyloidut monomeerit ja lisäksi erityisesti etyleeniglykoli-, propyleeniglykoliakrylaatit ja -metakrylaatit, samoin kuin niiden fosfatoit, sulfatoit, sulfonoidut tai nitratut johdannaiset.

Nämä happamat polymeerit ja/tai kopolymeerit on saatu polymeroimalla ja/tai kopolymeroimalla tunnettuja menetelmiä käyttäen vähintään yhdestä edellä mainituista karboksyloiduista etyleenimonomeereistä, vesi-, alkoholi-, vesialkoholi-, aromaattisessa tai alifaattisessa väliaineessa, jolloin läsnä on sopivia initiaattoreita ja regulaattoreita.

Polymerointiväliaineena voi olla vesi, metanoli, etanoli, propanoli, isopropanoli, butanolit tai dimetyyliformamiidi, dimetyylisulfoksidi, tetrahydrofuraani, asetoni, metyylietyyliketoni, etyyliasettaatti, butyyliasettaatti, heksaani, heptaani, bentseeni, tolueni, ksyleeni, merkaptetaanoli, tertiododekyylimerkapttaani, tioglykolihiippo ja sen esterit, n-dodekyylimerkapttaani, etikka-, viini-, maito-, sitruuna-, glukoni- tai glukohettonihippo, 2-merkaptopropionihippo, tiodietanoli, halogenoidut liuottimet, kuten hiilitetrakloridi, kloroformi, metyleenikloridi, metyylikloridi sekä monopropyleeniglykolin ja dietyleeniglykolin esterit.

Esikäsittelyaineessa käytettäväksi tarkoitetut polymeerit ja/tai kopolymeerit valitaan sellaisista, joiden molekyylipaino on 1000 - 8000, mieluiten 3000 - 6000.

Polymeroinnin päätyttyä vesiliuoksessa olevat happamat polymeerit ja/tai kopolymeerit kootaan ja voidaan käyttää tällaisessa muodossa.

Erään erityisen kiinnostavan toteutusmuodon mukaan vesiliuoksessa olevat polymeerit ja/tai kopolymeerit voivat olla osittain neutraloituja neutralointiaineella, jolla on yksiarvoinen ja/tai moniarvoinen funktio.

Tällöin neutralointiaine valitaan mieluummin ryhmästä, jonka muodostavat alkalimetallit, erityisesti natrium ja kalium ja/tai maa-alkalimetallit, mieluiten kalsium tai magnesium.

Jos polymeerien ja/tai kopolymeerien aktiiviset ryhmät neutraloidaan osittain, neutraloitumisaste on korkeintaan 0,40, mieluiten korkeintaan 0,20.

Käytännössä polymeroinnin tai kopolymeroinnin tuloksena saatava nestefaasi, joka sisältää happamat polymeerit ja/tai kopolymerit, voidaan käyttää sellaisenaan myöhemmin jalostettavan karkean mineraaliaineksen esikäsitteilyaineena, mutta se voidaan myös käsitellä millä tahansa tunnetulla tavalla faasin muuttamiseksi, happamat polymeerit ja/tai kopolymerit voidaan eristää hienoksi jauheeksi, jota voidaan käyttää tässä muodossaan esikäsitteilyaineena.

Keksinnön mukaisen menetelmän vaiheesta e) koottavan suspension kuiva-ainepitoisuus on vähintään 75 painoprosenttia, mieluiten se saisi sijaita välillä 75-85 painoprosenttia.

Kohdasta e) kootun juoksevan vesisuspension pitoisuuden säätämiseksi 75-85 painoprosenttiin kuiva-aineista saatava olla tarpeen lisätä kohtaan b) sopiva määrä vettä.

Kun karkeaa mineraaliainesta käsitellään esikäsitteilyaineella, kohdasta e) saatava juokseva vesisuspensio voidaan hienontaa tai hiertää vesifaasissa jollain tunnetulla menetelmällä, jolloin läsnä on tunnettua hienonnisainetta.

Esikäsitteilyaine, jolla käsitellään turpoavia savia sisältävää karkeaa mineraaliainesta ennen hiertämistä tai

hienonnusta, soveltuu hyvin moniin eri aineisiin. Niistä esimerkkeinä voidaan mainita kalsiumkarbonaatti, -hydroksidi, -sulfaatti ja -silikaatti, titaanidioksidi, talkki, kaoliinit, keraamiset valumassat ja savea sisältävät mineraalit, joista yksi metalliaineseosa voidaan valorisoida hydrometallurgian avulla.

Keksinnön laajuus ja arvo ilmenevät selvemmin kuvaavista esimerkeistä, joissa tehdään vertailuja alalla aikaisemmin vallinneeseen käytäntöön.

#### Esimerkki 1

Tässä esimerkissä, jossa kuvataan aikaisempaa käytäntöä, valmistetaan karkeista mineraaliaineksista suspensio, joka hienonnetaan, jotta se saataisiin jalostetuksi pigmenttiainesuspensioksi.

Suoritettiin useita kokeita, joissa toisissa käytettiin kalsiumkarbonaattia, jota oli saatu Orgonin kalsiitti-esiintymästä (Ranska) ja joka sisälsi 0,07 painoprosenttia turpoavia savia, toisissa taas kalsiumkarbonaattia, joka oli saatu Omeyn liituesiintymästä (Ranska) ja joka sisälsi 1,1 painoprosenttia turpoavia savia.

Ensimmäisessä koeryhmässä (kokeet 1-5) valmistettiin ja hienonnettiin kalsiumkarbonaattisuspensio, kun läsnä oli natriumpolyakrylaatti, keskimääräinen molekyylipaino 4000 (FR-patentti 2 488 814).

Toisessa koeryhmässä (kokeet 6-11) valmistettiin kalsiumkarbonaattisuspensio, kun läsnä oli polyakrylaatti seok-

senä natriumin ja kalsiumin kanssa (suhde Na:0,7 ja Ca:0,3), keskimääräinen molekyylipaino 4000.

Kokeet suoritettiin samanlaisin koejärjestelyin ja jauhatuus tehtiin samassa laitteessa, jotta tulokset olisivat olleet vertailukelpoiset.

Jokaisessa kokeessa valmistettiin edellä mainituista esiintymistä saadun kalsiumkarbonaatin vesisuspensio, raekoko alle 43 mikronia.

Vesisuspension vaihteleva kuiva-ainepitoisuus on ilmaistu painoprosentteina suhteessa kokonaismassaan määrinä, jotka ilmenevät taulukoista.

Hienonnusainetta lisättiin suspensioon määrinä, jotka myös ilmenevät taulukoista, ilmaistuna painoprosentteina suhteessa hienonnettavan kalsiumkarbonaatin massaan.

Näin valmistettu suspensio pantiin Dyno-Mill-tyyppiseen hienontimeen: kiinteä sylinteri, pyörivä osa, hienontavana välineenä korundikuulat, joiden läpimitta on 0,5 - 2,0 mm.

Hienontavien kuulien muodostama kokonaistilavuus oli 1200 kuutiosenttimetriä ja massa 2900 grammaa.

Hienonnuskammio oli 2500 kuutiosenttimetriä.

Hienontimen kehänopeus oli 10 metriä sekunnissa.

Kalsiumkarbonaattisuspensiota kierrätettiin nopeudella 18 litraa tunnissa.

Dyno-Mill-hienontimen ulostuloaukossa oli erotin, jossa oli 300 mikronin aukot. Niiden avulla hienonnettu aines erottui hienonnuskuulista.

Jokaisessa kokeessa hienonnuslämpötila oli 65°C.

Hienonnusaika edellä mainitunlaisissa koeolosuhteissa vaihteli välillä 5-70 minuuttia silloin, kun hienontaminen oli mahdollista.

Hienonnuksen lopuksi pigmenttiainesuspensio mitattiin Brookfield-viskosimetrillä, lämpötila 20°C ja pyörimisnopeus 100 kierrosta minuutissa. 24 tunnin seisonta-ajan jälkeen jokainen suspensio mitattiin uudestaan lyhyen sekoituksen jälkeen.

Samoin hienonnuksen lopuksi mitattiin hiukkasten raekoko käyttäen laitetta Sedigraph Micrometrics 5000.

Kaikki kokeiden 1-5 tulokset on koottu taulukkoon I ja kokeiden 6-11 tulokset taulukkoon II.

TAULUKKO I

MINE- RAALI	Koe n:o Aines- tyyppi	1 Kal- siitti	2 Kal- siitti	3 Kal- siitti	4 Liitu	5 Liitu
	SUSPENSIO					
	- pH	9,3	9,4	9,3	9,5	9,4
	- pitoisuus	76	78	80	76	80
	- Brookfield- viskositeetti, 20°C 100 kierr/min	200	265	280	490	2100
	HIENONNUSAINE					
	- tyyppi	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti
JAU- HA- TUS	- molekyylipaino	4000	4000	4000	4000	4000
	- neutralointiaine	Natrium	Natrium	Natrium	Natrium	Natrium
	- neutr.aste	1	1	1	1	1
	- kulutus % kuiva- aineita	1,1	1,5	1,5	0,9	1,5
	Jauhatuslämpötila °C	65	65	65	65	65
	Jauhetun suspension pitoisuus paino-%	76	78	80	76	80
	Jauhatusaika min	70	28	12	50	
SUSPEN- SIOT JAUHA- TUKSEN JÄLKEEN	Brookfield- viskositeetti, 20°C 100 kierr/min					Ei voi jau- haa
	- jauhatuksen jälkeen	850	1100	700	730	
	- 24 h:n seisonnan jälkeen	1280	1800	900	860	
	RAEKOKO					
	- % alle 2 µm	94	80	66	97	
	- % alle 1 µm	75	50	40	80	



TAULUKKO II

MINE- RAALI	Koe n:o Aines- tyyppi	6 Kal- siitti	7 Kal- siitti	8 Kal- siitti	9 Liitu	10 Liitu	11 Liitu
	SUSPENSIO						
	- pH	9,4	9,3	9,5	9,4	9,5	9,3
	- pitoisuus	76	78	80	76	78	80
	- Brookfield- viskositeetti, 20°C 100 kierr/min	250	280	440	700	1520	5300
	HIENONNUSAINE						
JAU- HA- TUS	- tyyppi	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti
	- molekyylipaino	4000	4000	4000	4000	4000	4000
	- neutralointiaine	Na <sup>+</sup> /Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> /Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> /Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> /Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> /Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> /Ca <sup>2+</sup>
	- neutr.aste	0,7/0,3	0,7/0,3	0,7/0,3	0,7/0,3	0,7/0,3	0,7/0,3
	- kulutus % kuiva- aineita	1,15	1,5	1,5	1	1,5	1,5
	Jauhatuslämpötila °C	65	65	65	65	65	65
	Jauhetun suspension pitoisuus paino-%	76	78	80	76	78	80
	Jauhatusaika min	70			52		
SUSPEN- SIOT	Brookfield- viskositeetti, 20°C 100 kierr/min		Ei voi	Ei voi		Ei voi	Ei voi
JAUHA- TUKSEN JÄLKEEN	- jauhatuksen jälkeen	350	jau- haa	jau- haa	720	jau- haa	jau- haa
	- 24 h:n seisonnan jälkeen	320			780		
	RAEKOKO						
	- % alle 2 µm	95			98		
	- % alle 1 µm	75			79		

Taulukoista I ja II ilmenee, että kun noudatetaan alalla aikaisemmin vallinnutta käytäntöä, on mahdotonta saada kalsiumkarbonaattisuspensioita, joissa olisi samanaikaisesti seuraavat ominaisuudet: pitoisuus yli 76 painoprosenttia, raekoko sellainen, että vähintään 55 % hiukkasista olisi kooltaan alle 1 mikrometriä ja viskositeetti tarpeeksi alhainen (korkeintaan 2000 cP välittömästi hienonnuksen jälkeen), jotta sanottua suspensiota voitaisiin käsitellä.

#### Esimerkki 2

Esimerkissä kuvataan keksinnön kohdetta, siinä esikäsitellään samantyyppisiä kalsiumkarbonaatteja kuin esimerkissä 1 jotka keksinnön mukaisen esikäsitteilyn jälkeen hienonnetaan.

Suoritettiin useita kokeita, joissa useimmissa käytettiin Omeyn esiintymästä (Ranska) saatavia "liituja". jotka sisälsivät 1,1 painoprosenttia turpoavia savia.

Kokeessa 12 esikäsiteltiin kalsiittia (Orgonin esiintymästä) polyakryylihapolla, keksinnön mukaisella aineella, jonka ominaisuudet ilmenevät taulukosta III palstalta 12.

Kokeessa 13 käsiteltiin Omeyn liitua samalla aineella kuin kokeessa 12.

Kokeissa 14 ja 15 esikäsiteltiin samaa liitua kuin kokeessa 13 lisäämällä esikäsitteilyaineena samaa polyakryylihap-

poa kuin kokeissa 12 ja 13, mutta joissa 20 % karboksyyli-ryhmistä neutraloitiin etukäteen natriumhydroksidilla (koe 14) ja toisaalta neutraloitiin täydellisesti kaliumhydroksidilla (koe 15).

Kaikki eri kokeet suoritettiin samanlaisissa olosuhteissa ja samoissa laitteissa (eri vaiheissa eri laitteet), jotta saatavista tuloksista saataisiin vertailukelpoiset.

Ensimmäisessä vaiheessa, ns. esikäsittelyvaiheessa, karkea mineraaliaines (kalsiumkarbonaatti, raekoko 5-43 mikrometriä) pantiin sekoittimeen, jota pidettiin jatkuvassa liikkeessä. Lisättiin keksinnön mukaista esikäsittelyainetta (polyakryylihappoa), joka oli etukäteen laimennettu vesimäärällä, joka oli sopiva, jotta saatiin jauhatukseen sopiva suspension pitoisuus.

Kun oli kulunut tarpeeksi aikaa, että karkean mineraaliaineksen ja esikäsittelyaineen seos muodostui homogeeniseksi, lisättiin alkalista neutralointiainetta sellaisena määränä, että seoksen pH saatiin välille 9-10.

Neutraloinnin aikana seos muuttui olomuodoltaan massamaisesta erittäin juoksevaksi.

Toisessa vaiheessa jokainen vesisuspensio, jota oli käsitelty keksinnön mukaisella esikäsittelyaineella pantiin samanlaiseen hienonnuslaitteeseen kuin esimerkissä 1, läsnä oli sama määrä samanlaisia hienonnuskuulia, ja suspen-

siot käsiteltiin samoin koekriteerein kuin esimerkissä 1, jotta tuloksista saataisiin vertailukelpoiset.

Jokaisen esikäsitellyn ja jauhetun vesisuspension mineraaliainespitoisuus oli 80 painoprosenttia.

Aikaisemman käytännön mukaista hienonnusainetta lisättiin jokaiseen hienonnettavaan suspensioon määrinä, jotka ilmenevät seuraavasta taulukosta III, ilmaistuna painoprosenteina (kuiva-aineina) suhteessa hienonnettavan mineraaliaineksen massaan, ja sitten seos jauhettiin.

Kaikki keksinnön mukaisesti esikäsiteltyjä ja sen jälkeen hienonnettuja vesisuspensioita koskevat tulokset ilmenevät seuraavasta taulukosta III.

TAULUKKO III

MINE- RAALI	Koe n:o Aines- tyyppi	12 Kal- siitti	13 Liitu	14 Liitu	15 Liitu
	<b>ESIKÄSITTELYAINE</b>				
	- tyyppi	Polyak- ryyli- happo	Polyak- ryyli- happo	Neutr. polyak- ryyli- happo, 20% natr.	Polyak- ryyli- happo
	- molekyylipaino	4000	4000	4000	4000
	- kulutus % kuiva- aineita	0,6	0,4	0,4	0,6
	<b>NEUTRALOINTIAINE</b>				
ESI- KASIT- TELY	- tyyppi	Natrium	Natrium	Natrium	Kalium
	- kulutus	0,3	0,2	0,16	0,3
	<b>SUSPENSIO</b>				
	- pH	9,6	9,8	9,7	9,6
	- pitoisuus	80	80	80	80
	- Brookfield- viskositeetti, 20°C 100 kierr/min	325	685	620	750
	<b>HIENONNUSAINAINE</b>				
JAU- HA- TUS	- tyyppi	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti
	- molekyylipaino	4000	4000	4000	4000
	- neutralointiaine	Natrium	Natrium	Natrium	Natrium
	- neutr.aste	1	1	1	1
	- kulutus % kuiva- aineita	0,6	0,9	0,9	0,6
	Jauhatuslämpötila °C	65	65	65	65
	Jauhetun suspension pitoisuus paino-%	80	80	80	80
	Jauhatusaika min	24	12	8	10
SUSPEN- SIOT JAUHA- TUKSEN JÄLKEEN	Brookfield- viskositeetti, 20°C 100 kierr/min				
	- jauhatuksen jälkeen	800	1100	1050	1200
	- 24 h:n seisonnan jälkeen	1140	2630	2500	2700
	<b>RAEKOKO</b>				
	- % alle 2 µm	87	89	80	82
	- % alle 1 µm	54	55	48	50

Taulukosta ilmenee, verrattuna esimerkin 1 taulukkkoihin, että pitoisuus on lisääntynyt huomattavasti (80 painoprosenttia) suspensioissa, jotka on jauhettu sen jälkeen kun hienonnettava mineraaliaines on esikäsitelty keksinnön mukaisella esikäsitteilyaineella.

Taulukosta ilmenee myös, että vaikka jokaisen suspension mineraaliainepitoisuus on lisääntynyt, raekoko on erinomaisen sopiva pigmenttaainesovellutuksiin, joihin ainekset on tarkoitettu.

Taulukosta ilmenee lisäksi, että vaikka mineraaliaineksen pitoisuus on korkea, jauhettujen suspensioiden, joissa mineraaliainekset on esikäsitelty keksinnön mukaisesti, viskoosisuus on tarpeeksi alhainen, jotta käsittely on mahdollista kun taas hienonnetut ei-esikäsitellyt suspensiot ovat käyttökelvottomia korkean viskoosisuutensa vuoksi.

### Esimerkki 3

Esimerkki kuvaa keksinnön kohdetta, siinä esikäsitellään saman tyyppisiä kalsiumkarbonaatteja kuin esimerkissä 1 käyttäen keksinnön mukaista esikäsitteilyainetta, molekyylipaino oli valittu siten, että se sijoittuu raja-arvojen väliin.

Suoritettiin useita kokeita, joissa käytettiin Omeyn esiintymästä (Ranska) saatavaa liitua, joka sisälsi 1,1 painoprosenttia turpoavia savia.

Kokeessa 16 liitua esikäsiteltiin polyakryylihapolla, jonka molekyylipaino oli 1000.

Kokeessa 17 liitua esikäsiteltiin polyakryylihapolla, jonka molekyylipaino oli 8000.

Kokeessa 18 liitua esikäsiteltiin polyakryylihapolla, jonka molekyylipaino oli 20 000, joka oli raja-arvojen yläraja.

Kokeessa 19 liitua esikäsiteltiin keksinnön mukaisella esikäsitelyaineella, akryylihapon (45 %), metakryylihapon (40 %) ja itakonihapon (15 %) kopolymeeri.

Kokeessa 20 liitua esikäsiteltiin keksinnön mukaisella esikäsitelyaineella, polyakryylihapolla, molekyylipaino 6000.

Nämä eri kokeet suoritettiin samoin koekriteerein ja samantyyppisissä laitteissa kuin esimerkissä 2.

Ensimmäisessä vaiheessa, esikäsitelyvaiheessa, karkea mineraaliaines (kalsiumkarbonaatti, raekoko 5 -43 mikrometriä) pantiin jatkuvassa liikkeessä olevaan sekoittimeen.

Keksinnön mukaista esikäsitelyainetta lisättiin vesiliuoksen muodossa, laimennettuna sellaiseksi että jauhattavan suspension pitoisuus oli sopiva.

Kun oli kulunut tarpeeksi aikaa, että karkean mineraaliaineksen ja esikäsitteilyaineen seos oli homogeeninen, lisättiin alkalista neutralointiainetta sen verran että seoksen pH:ksi saatiin 9 - 10.

Neutraloinnin myötä seos muuttui massamaisesta erittäin juoksevaksi.

Toisessa vaiheessa kaikki suspensiot, jotka oli esikäsitelty keksinnön mukaisesti, pantiin samanlaiseen jauhatuslaitteeseen kuin esimerkissä 1, käytettiin samoja hienonnusainemääriä ja -tyyppejä ja käsiteltiin samoin kriteerein kuin esimerkissä 1, jotta koetulokset olisivat vertailukelpoiset.

Kaikki esikäsiteltyjen ja jauhettujen vesisuspensioiden mineraaliainepitoisuus oli 80 painoprosenttia.

Jokaiseen hienonnettavaan suspensioon lisättiin aikaisemman käytännön mukaista hienonnusainetta määrinä, jotka ilmenevät seuraavasta taulukosta IV, ilmaistuna prosentteina (kuiva-aineina) suhteessa hienonnettavan mineraaliaineksen massaan.

Kaikki keksinnön mukaisesti esikäsiteltyjä ja sen jälkeen jauhettuja suspensioita koskevat koetulokset ilmenevät seuraavasta taulukosta IV.



TAULUKKO IV

MINE- RAALI	Koe n:o Aines- tyyppi	16 Liitu	17 Liitu	18 Liitu	19 Liitu	20 Liitu
	<b>ESIKASITTELYAINE</b>					
	- tyyppi	Polyak- ryyli- happo	Polyak- ryyli- happo	Polyak- ryyli- happo	Hapan kopoly- meeri	Polyak- ryyli- happo
	- molekyylipaino	1000	8000	20000	3000	6000
	- kulutus % kuiva- aineita	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	<b>NEUTRALOINTIAINE</b>					
ESI- KASIT- TELY	- tyyppi	Natrium	Natrium	Natrium	Natrium	Natrium
	- kulutus	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
	<b>SUSPENSIO</b>					
	- pH	9,6	9,6	9,7	9,7	9,7
	- pitoisuus	80	80	80	80	80
	- Brookfield- viskositeetti, 20°C 100 kierr/min	520	860	3360	350	720
	<b>HIENONNUSAINAINE</b>					
	- tyyppi	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti
JAU- HA- TUS	- molekyylipaino	4000	4000	4000	4000	4000
	- neutralointiaine	Natrium	Natrium	Natrium	Natrium	Natrium
	- neutr.aste	1	1	1	1	1
	- kulutus % kuiva- aineita	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
	Jauhatuslämpötila °C	65	65	65	65	65
	Jauhetun suspension pitoisuus paino-%	80	80	80	80	80
	Jauhatusaika min	7	5		7	111
				Ei voi jau- haa		
SUSPEN- SIOT	Brookfield- viskositeetti, 20°C 100 kierr/min					
JAUHA- TUKSEN JÄLKEEN	- jauhatuksen jälkeen	2360	3150		825	1200
	- 24 h:n seisonnan jälkeen	5900	8600		1000	1900
	<b>RAEKOKO</b>					
	- % alle 2 µm	64	55		65	88
	- % alle 1 µm	39	33		41	54

Taulukko IV vahvistaa esimerkin 2 tulokset ja keksinnön mukaiselle esikäsitteilyaineelle sopivat molekyyllipainorajat.

Näyttää siltä, että kun molekyyllipaino nousee yli arvon 8000, esikäsitteilyaine menettää tehonsa, sillä silloin esikäsiteltyä karkeaa mineraaliainesta sisältäviä vesisuspensioita ei voi jauhaa.

Samoin tulee esiin, että kun molekyyllipaino jää alle arvon 1000, esikäsitteilyaineen teho jää hyvin heikoksi.

#### Esimerkki 4

Esimerkki kuvaa keksinnön puoliteollista sovellutusta esikäsiteltäessä keksinnönmukaisella esikäsitteilyaineella karkeita mineraaliaineita, jotka on tarkoitettu pigmenttiainesovellutuksiin sen jälkeen kun ne on hienonnettu kuiva-ainepitoisuuden ollessa 80,5 %.

Kokeessa käytettiin, kuvio 1, laitteistoa, jossa oli jauhin (1) (tyyppi Forplex), sekoitusallas (2), jossa on sekoitin, puskuriallas (3), jossa on sekoitin, mikro-elementtejä sisältävä hienonnin (4) sekä erotusvyöhyke (5).

Jauhimeen (1) tuli jatkuvasti (6) karkeaa liituesiintymästä (Omey, Ranska) saatavaa mineraaliainesta, joka sisälsi 1,1 painoprosenttia turpoavia savia ja luonnostaan 22 painoprosenttia vettä, syöttönopeus 300 kg tunnissa.

Jauhinessa (1) oli roottori (7) ja ulosmenoaukossa ritilä (ei esitetty), joka erottaa alle 43 mikrometrin hiukkaset.

Hienonnuksen aikana (1) ruiskutettiin putkea (8), jossa oli pumppu (9), pitkin keksinnön mukaista esikäsitteilyainetta joka oli 35-painoprosenttisen vesisuspension muodossa. Mikäli mineraalin vesipitoisuus on pienempi kuin esikäsitteilyvaiheessa on tarpeen, jauhimeen (1) voidaan lisätä tarpeellinen määrä vettä putken (10) ja pumpun (11) avulla.

Esikäsitteilyaine oli sama polyakryylihappo kuin kokeissa 12 ja 13, keskimääräinen molekyylipaino 4000.

Esikäsitteilyaineella läpikotaisin imeytetty mineraaliaines oli erittäin konsistentin massan muodossa, pitoisuus 78 painoprosenttia, ja se siirrettiin jauhimesta (1) sekoitusaltaaseen (2) laitteen (12) avulla.

Altaassa (2) olevaa mineraaliainesta sekoitettiin samaan aikaan kuin putkea (13) pitkin tuli pumpun (14) avulla neutralointiainetta, natriumhydoksidiliuosta (pitoisuus 50 painoprosenttia) niin että pH sanotussa altaassa (2) pysyi noin 9,5:ssä.

Muodostui karkeaa mineraaliainesta sisältävä erittäin juokseva suspensio, joka oli helppo siirtää putken (15) pumpun (16) avulla puskurialtaaseen (3), jossa on sekoitin

siksi, että mikroelementtijauhimeen syöttyisi tasaisesti ainetta putken (17) ja pumpun (18) välityksellä.

Samaan aikaan lisättiin putken (19) ja pumpun (20) avulla samaa hienonnusainetta vesiliuoksena kuin kokeissa 6-11.

Mikroelementtihilienontimessa (4), tyyppiä Susmeyer, oli sylinterimäinen ulkovaippa, jossa oli jäähdytin (ei esitetty), korkeus 2160 mm ja halkaisija 320 mm, ja pyöriviä osia, tangentiaalinen kehänopeus 10 metriä sekunnissa.

Jauhimen mikroelementit olivat korianterikuulia, halkaisija 1,0 - 1,6 millimetriä, kokonaismassa 290 kg.

Hienonnettavan suspension syöttönopeus oli 250 litraa tunnissa.

Käytetyn sähkövirran voimakkuus oli 86 ampeeria, 380 voltia kolmivaihevirtana.

Suspension lämpötila hienontimeen tullessa oli  $16 \pm 1$  °C ja sieltä lähtiessä 100 °C.

Mikroelementtien ulostulokohdassa (21) oli erotusvyöhyke (5), jossa ulos tuleva pigmenttiainesuspensio (22) ja ulos tulevat mikroelementit (23) erotettiin.

Suoritettiin kolme koetta (kokeet 21, 22 ja 23), jokainen

hieman eri tavalla.

Kokeessa 21 esikäsiteltiin liitua (Omey, Ranska) esikäsitelyaineella (polyakryylihapo, keskimääräinen molekyyli-paino 4000), neutraloitiin alkalisella aineella (natriumhydroksidi) kunnes pH:ksi saatiin 9,7, neutraloinnin jälkeen saatiin juokseva suspensio.

Juokseva suspensio hienonnettiin lisäämättä yleisesti käytettävää hienonnusainetta.

Kokeessa 22 esikäsiteltiin samaa Omeyn liitua pienemmällä määrällä samaa esikäsitelyainetta kuin kokeessa 21, neutraloitiin, saatiin juokseva suspensio ja jauhettiin sitten saatu suspensio kun läsnä oli samanlaista hienonnusainetta kuin kokeissa 6-11.

Kokeessa 23 esikäsiteltiin samaa liitua (Omey, Ranska) samalla lailla kuin kokeessa 21, lisäksi hienonnushetkellä lisättiin samaa hienonnusainetta samoina määrinä kuin kokeessa 22.

Kaikki kokeiden olosuhteet ja saadut tulokset ilmenevät seuraavasta taulukosta V.

TAULUKKO V

MINE- RAALI	Koe n:o	21	22	23
	Aines- tyyppi	Liitu	Liitu	Liitu
	<b>ESIKÄSITTELYAINE</b>			
	- tyyppi	Polyak- ryyli- happo	Polyak- ryyli- happo	Polyak- ryyli- happo
ESI- KÄSIT- TELY	- molekyylipaino	4000	4000	4000
	- kulutus % kuiva- aineita	0,66	0,4	0,66
	<b>NEUTRALOINTIAINE</b>			
	- tyyppi	Natrium	Natrium	Natrium
	- kulutus	0,33	0,2	0,33
	<b>SUSPENSIO</b>			
	- pH	9,7	9,5	9,6
	- pitoisuus	78	78	78
	- Brookfield- viskositeetti, 20°C 100 kierr/min	700	380	690
	<b>HIENONNUSAINAINE</b>			
JAU- HA- TUS	- tyyppi	-	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti
	- molekyylipaino	-	4000	4000
	- neutralointiaine	-	Na <sup>+</sup> /Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> /Ca <sup>2+</sup>
	- neutr.aste	-	0,7/0,3	0,7/0,3
	- kulutus % kuiva- aineita	-	0,4	0,4
	Jauhatuslämpötila °C	100	100	100
	Jauhetun suspension pitoisuus paino-%	80	80,5	80
SUSPEN- SIOT JAUHA- TUKSEN JÄLKEEN	Brookfield- viskositeetti, 20°C 100 kierr/min			
	- jauhatuksen jälkeen	2000	900	850
	- 24 h:n seisonnan jälkeen	∞	640	600
	<b>RAEKOKO</b>			
	- % alle 2 µm	90	89	89
	- % alle 1 µm	55	55	54

Taulukko V osoittaa ja vahvistaa, että on tarpeellista esikäsitellä karkea mineraaliaines keksinnön mukaisella esikäsitteilyaineella ja lisätä esikäsiteltyyn suspensioon hienonnuksen aikana alan ammattimiehen hyvin tuntemaa tavonomaista hienonnusainetta.

Näin saadaan jalostettuja pigmenttiainesuspensioita, joiden pitoisuus on yli 80 painoprosenttia ja reologiset ominaisuudet erityisen hyvät.

Vertailukohteen saamiseksi aiemmasta käytännöstä suoritettiin neljä koetta (kokeet 24-27) käyttäen samanlaisissa laitteissa samoissa operatio-olosuhteissa samaa Omeyn liitua, jota ei esikäsitelty keksinnön mukaisella esikäsitteilyaineella.

Kokeiden olosuhteet ja kokeista saadut tulokset on koottu seuraavaan taulukkoon VI.

TAULUKKO VI

MINE- RAALI	Koe n:o Aines- tyyppi	24 Liitu	25 Liitu	26 Liitu	27 Liitu
	<b>SUSPENSIO</b>				
	- pH	9,4	9,5	9,4	9,3
	- pitoisuus	73,5	76	76	77
	- Brookfield- viskositeetti, 20°C 100 r/min	250	900	900	1500
	<b>HIENONNUSAINE</b>				
JAU- HA- TUS	- tyyppi	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti	Poly- akry- laatti
	- molekyylipaino	4000	4000	4000	4000
	- neutralointiaine	Na <sup>+</sup> /Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> /Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> /Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> /Ca <sup>2+</sup>
	- neutr.aste	0,7/0,3	0,7/0,3	0,7/0,3	0,7/0,3
	- kulutus % kuiva- aineita	0,6	0,8	1	1,1
	Jauhatuslämpötila °C	100	100	100	100
	Jauhetun suspension pitoisuus paino-%	75	76	78	80
SUSPEN- SIOT JAUHA- TUKSEN JÄLKEEN	Brookfield- viskositeetti, 20°C 100 kierr/min				
	- jauhatuksen jälkeen	400	850	4000	9000
	- 24 h:n seisonnan jälkeen	400	2400	10000	∞
	<b>RAEKOKO</b>				
	- % alle 2 µm	89	89	91	75
	- % alle 1 µm	54	53	57	45



Verrattaessa tuloksia taulukon V tuloksiin, taulukko VI, joka koskee aikaisempaa käytäntöä, vahvistaa, että on todella välttämätöntä esikäsitellä keksinnön mukaisella esikäsitteilyaineella karkea mineraaliaines, joka on tarkoitettu jalostettavaksi ja joka sisältää epäpuhtauksina turpoavia savia, jotta saataisiin pigmenttiainevesisuspensioita, joiden pitoisuus on korkea ja reologiset ominaisuudet erittäin hyvät.

Jos keksinnön mukaista esikäsitteilyainetta ei käytetä lainkaan, on mahdotonta saada aikaan käyttökelpoisia pigmenttiainevesisuspensioita, joiden pitoisuus olisi yli 76 %.

Jotta voitaisiin verrata aikaisempaa käytäntöä ja hyviä tuloksia joita saatiin käytettäessä keksinnön mukaista esikäsitteilyainetta valmistettaessa paperin päällystykseen tarkoitettua pigmenttiainevesisuspensiota, valmistettiin kaksi päällystyskompositiota, joilla oli sama koostumus ja jotka sisälsivät, kuiva-ainepainoprosentteina:

- pigmenttiaine 100  
(CaCO<sub>3</sub>)
  
- sideaine 10,5  
(Acronal S 360 D, BASF)
  
- karboksimeetyyliselluloosa (CMC) 0,5

Päällystysainekompositiot, jotka valmistettiin kokeista 22

(keksinnön mukainen) ja 24 (aikaisempi käytäntö) saatavista pigmenttiainesuspensioista, ilmenevät seuraavasta taulukosta.

	Pitoisuus, paino-%	Keksinnön mukainen	Aikaisempi käytäntö
Kokeen 22 suspensio	80,5	124,2	
Kokeen 24 suspensio	75,0		133,3
Sideaine	50,0	21,0	21,0
CMC	100,0	0,5	0,5
Yhteensä		145,7	154,8
Kuiva uute		76,1	71,7

Näiden kahden päällystysainekomposition reologiset ominaisuudet mitattiin Brookfield-viskosimetrillä, moduli 5, tulokseksi saatiin:

	KEKSINNÖN MUKAINEN	AIKAISEMPI KÄYTÄNTÖ
Nopeus	14 400	15 200
10 kierr/min		
Nopeus	2 460	2 480
10 kierr/min		

Molemmat levitettiin Dixon-tyyppisellä 250 mm leveällä päällystyskoneella, jossa oli teräkaavinyksikkö.

Kuivaus tehtiin ensin infrapunasäteitä käyttävällä laitteella, sitten tangentiaalilmakuivaimella (Air-Foil, Bachofen ja Meyer).

Haluttaessa paperin päällysteen paksuudeksi  $15 \pm 1 \text{ g/m}^2$  kuivattiin seuraavilla nopeuksilla:

- 120 m/ minuutti keksinnön mukaiselle koostumukselle
- 85 m/ minuutti aikaisemman käytännön mukaiselle koostumukselle.

Saatiin keksinnön mukaisella seoksella päällystettyä paperia, joka ennen kalanterointia oli pinnaltaan tasaisempi ja kiiltävämpi kuin aikaisemman käytännön mukaisesti valmistettu paperi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä ajan suhteen stabiilin, hienojakoisen pigmenttisuspension valmistamiseksi, jonka konsentraatio on vähintään 75 paino-% ja viskositeetti on alhainen, lähtien karkearakeisesta mineraaliaineksesta, joka sisältää viskositeettia suurentavaa, turpoavaa savea, **tunnettu** siitä, että ennen hienontamista vesipitoisessa väliaineessa hiertämisen tai jauhamisen avulla, suoritetaan esikäsitteily, joka käsittää seuraavat vaiheet:

a) suoritetaan sekoittaen karkearakeiselle mineraaliainekselle lähes kuiva impregnointi käyttäen 0,05-1 paino-% esikäsitteilyaineen aktiivista ainetta suhteessa esikäsiteltävään karkearakeisen aineksen kuivapainoon, joka esikäsitteilyaine muodostuu yhdestä tai useammasta happamasta polymeerista ja/tai kopolymeerista, jotka mahdollisesti on osittain neutraloitu neutralointiaineella asteeseen, joka on korkeintaan 0,4 ja jotka käsittävät ainakin yhden karboksyloidun etyleenimonomeerin sekä joiden keskimääräinen molekyylipaino on 1000-8000,

b) vaiheesta a) saatuun impregnoituun reaktioseokseen lisätään mahdollisesti pieni vesimäärä, joka on korkeintaan 25 paino-% suhteessa karkearakeisen mineraaliaineksen kuivassa olomuodossa olevaan massaan,

c) impregnoitiseosta sekoitetaan kunnes saavutetaan viskoosin tahnan olomuoto ja/tai rakeisten hiukkasten olomuoto,

d) kohdasta c) saatua seosta käsitellään hydroksidin vesipitoisella liuoksella kunnes saavutetaan pH-arvo, joka on n. 9,

e) näin saatu, juokseva, vesipitoinen suspensio kootaan käytettäväksi hienontamisvaiheessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että esikäsitteilyaine tai sen aineosa on saatu polymeroimalla tai kopolymeroimalla vähintään yksi karboksyloitu etyleenimonomeeri, joka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat akryyli- ja/tai metakryylihappo, ita-

konihappo, krotonihappo, fumaarihappo, maleiinihappoanhydridi tai myös isokrotonihappo, akoniittihappo, mesakonihappo, sinapiinihappo, undekyleenihappo, angelikahappo, hydroksiakryylihappo.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että esikäsittelyaine tai sen aineosa on saatu kopolymeroimalla vähintään yksi karboksyloitu etyleenimonomeeri ja vähintään yksi monomeeri, joka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat akroleiini, akryyliamidi ja sen johdannaiset, akrylonitriili, akryyli- ja metakryylihappojen esterit ja erityisesti dimetyyliaminoetyylimetakrylaatti, imidatsolit, vinyylipyrrolidoni, vinyylikaprolaktaami, eteeni, propeeni, isobuteeni, diisobuteeni, vinyyliasetaatti, styreeni ja sen johdannaiset, alfametyylistyreeni, metyylivinyyliketoni, vinyylikloridit, hydroksyloidut monomeerit ja erityisesti etyleeniglykoli-, propyleeniglykoliakrylaatit ja -metakrylaatit, samoin kuin niiden fosfatoidut, sulfatoidut, sulfonoidut tai nitratut johdannaiset.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että esikäsittelyaineen keskimääräinen molekyylipaino on 3000-6000.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että esikäsittelyaineen neutraloimisaste on korkeintaan 0,2.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että neutralointiaine valitaan ryhmästä, jonka muodostavat alkalimetallit ja/tai maa-alkalimetallit tai vastaavat, edullisesti natrium, kalium, kalsium ja magnesium.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheesta e) saadun juoksevan,

vesipitoisen suspension kuiva-ainepitoisuus on vähintään 75 paino-%, edullisesti 75-85 paino-%.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vaiheesta e) saatu juokseva vesipitoinen suspensio sitten jauhetaan tai hierretään tunnettua tyyppiä olevan jauhatusaineen läsnäollessa.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 1-8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että karkearakeinen mineraaliaines valitaan ryhmästä, jonka muodostavat kalsiumkarbonaatti, -hydroksidi, -sulfaatti ja -silikaatti, titaanidoksidi, talkki, kaoliinit, keraamiset valumassat ja savea sisältävät mineraalit, joissa on metalliaineesosa, joka voidaan jalostaa hydrometallurgian avulla.

10. Jonkin patenttivaatimuksen 1-9 mukaisen menetelmän käyttö paperinpäällystysalalla.

#### Patentkrav

1. Förfarande för framställning av en med avseende på tiden stabil, förfinad pigmentsuspension med en koncentration av åtminstone 75 vikt-% och en låg viskositet, med utgångspunkt från ett grovkornigt mineralmaterial innefattande en viskositetshöjande, svällande lera, **kännetecknat** av att, före finfördelningen i ett vattenhaltigt medium genom nötning eller malning, man utför en förbehandling omfattande följande steg:

a) att man under omrörning utför en nästan torr impregnering av det grovkorniga mineralmaterialet med hjälp av 0,05-1 vikt-% aktivt material i förhållande till torr vikt av det grovkorniga materialet som skall förbehandlas av ett förbehandlingsmedel som utgöres av en eller flera sura polymerer och/eller sampolymerer, vilka eventuellt partiellt neutraliserats till en grad av högst 0,4 med hjälp av ett neutraliseringsmedel, omfattande åtminstone en karboxylerad etylenmonomer och uppvisande en medelmolekylvikt av 1000-8000,

- b) att man inför, eventuellt i den impregnerade reaktionsblandningen som erhållits i steg a) en liten mängd vatten som representerar högst 25 vikt-% i förhållande till massan i torrt tillstånd av grovkornigt mineralmaterial,
- c) att man blandar impregneringsblandningen tills man uppnår tillståndet av viskös pasta och/eller tillståndet av granulära partiklar,
- d) att man behandlar den vid steg c) erhållna blandningen med en vattenhaltig lösning av en hydroxid tills man uppnår ett pH av ca 9,
- e) att man uppsamlar den så bildade, flytande, vattenhaltiga suspensionen för att utnyttja den vid finfördelningssteget.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att förbehandlingsmedlet eller en av dess beståndsdelar är resultatet av polymeriseringen eller sampolymeriseringen av åtminstone en karboxylerad etylenmonomer vald ur den grupp som består av akryl- och/eller metakrylsyra, itakonsyra, krotonsyra, fumarsyra, maleinsyraanhydrid eller även isokrotonsyra, akonitsyra, mesakonsyra, sinapinsyra, undekylensyra, angelikasyra, hydroxiakrylsyra.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att förbehandlingsmedlet eller en av dess beståndsdelar är resultatet av sampolymeriseringen av åtminstone en karboxylerad etylenmonomer och åtminstone en monomer vald ur den grupp som består av akrolein, akrylamid och dess derivat, akrylonitril, estrar av akryl- och metakrylsyror och speciellt dimetylaminoetylmetakrylat, imidazoler, vinylpyrrolidon, vinylkaprolaktam, eten, propen, isobuten, diisobuten, vinylacetat, styren och dess derivat, alfametylstyren, metylvinylketon, vinylklorider, hydroxylerade monomerer, mera speciellt akrylater och metakrylater av etylenglykol, propylenglykol

likson dess fosfaterade, sulfaterade, sulfonerade eller nitrerade derivat.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknat** av att förbehandlingsmedlet uppvisar en medelmolekylvikt av 3000-6000.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att neutraliseringsgraden hos förbehandlingsmedlet är högst 0,2.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, **kännetecknat** av att neutraliseringsmedlet väljes ur en grupp som består av alkalimetaller och/eller alkaliska jordartsmetaller eller liknande, företrädesvis av natrium, kalium, kalcium och magnesium.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, **kännetecknat** av att den flytande, vattenhaltiga suspensionen från steg e) har en torrsubstanshalt av åtminstone 75 %, företrädesvis 75-85 vikt-%.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, **kännetecknat** av att den flytande, vattenhaltiga suspensionen från steg e) därefter utsättes för en malning eller en nötning i närvaro av ett malningsmedel av känd typ.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-8, **kännetecknat** av att det grovkorniga mineralmaterialet väljes ur den grupp som består av kalciumkarbonat, -hydroxid, -sulfat och -silikat, titandioxid, talk, kaoliner, keramiska barbotiner, lerhaltiga mineraler i vilka finns ett metalliskt ämne som kan upparbetas genom hydrometallurgin.

10. Användning av förfarandet enligt något av patentkraven 1-9 inom området för pappersbeläggning.



