



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014112039/05, 28.08.2012

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
28.08.2012

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

31.08.2011 EP 11179572.0;

07.09.2011 US 61/531,667

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2015 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 20.01.2016 Бюл. № 2

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: WO 2006008657 A2, 26.01.2006. RU
2146316 C1, 10.03.2000. WO 2006128814 A1,
07.12.2006. US 5708162 A, 13.01.1998.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 31.03.2014(86) Заявка РСТ:
EP 2012/066658 (28.08.2012)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2013/030178 (07.03.2013)

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

ГАНТЕНБАЙН, Даниэль (NO),**ШЕЛЬКОПФ, Йоахим (CH),****ГЕЙН, Патрик А.К. (CH)**

(73) Патентообладатель(и):

ОМИА ИНТЕРНЭШНЛ АГ (CH)**(54) САМОСВЯЗЫВАЮЩИЙСЯ ПИГМЕНТНЫЙ ГИБРИД****(57) Реферат:**

Изобретение может быть использовано при обработке бумаги или пластмасс, бетона, при изготовлении красок или в сельском хозяйстве. Способ получения самосвязывающихся пигментных частиц включает предоставление водной суспензии минерального пигментного материала и по меньшей мере одного полимерного связующего. Указанное связующее содержит по меньшей мере один модифицированный полисахарид, представляющий собой карбоксиметилцеллюлозу, и имеет степень карбоксилирования 0,4-2,0 и характеристическую вязкость от >300 до 500 мл/

г. Связующее добавляют к водной суспензии минерального пигмента в количестве 0,1-10,0% по массе в расчете на общую массу суспензии и смешивают. Содержание твердых веществ в полученной суспензии составляет от ≥ 45 до 95% по массе. Полученную суспензию минерального материала размалывают. Изобретение позволяет получить пигментные суспензии с высоким содержанием твердых веществ при уменьшении количества используемых горючих связующих материалов и исключении стадии концентрирования. 3 н. и 20 з.п. ф-лы, 2 табл., 10 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 572 967** (13) **C2**

(51) Int. Cl.

C09C 1/02 (2006.01)

C09C 3/10 (2006.01)

D21H 17/69 (2006.01)

D21H 19/42 (2006.01)

A01N 59/06 (2006.01)

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: 2014112039/05, 28.08.2012

(24) Effective date for property rights:
28.08.2012

Priority:

(30) Convention priority:
31.08.2011 EP 11179572.0;
07.09.2011 US 61/531,667

(43) Application published: 10.10.2015 Bull. № 28

(45) Date of publication: 20.01.2016 Bull. № 2

(85) Commencement of national phase: 31.03.2014

(86) PCT application:
EP 2012/066658 (28.08.2012)

(87) PCT publication:
WO 2013/030178 (07.03.2013)

Mail address:
129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

GANTENBAJN, Daniehl' (NO),
ShEL'KOPF, Joakhim (CH),
GEJN, Patrik A.K. (CH)

(73) Proprietor(s):

OMIA INTERNEhShNL AG (CH)

(54) SELF-BINDING PIGMENT HYBRID

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in processing of paper or plastics, concrete, in production of paints or in agriculture. Method of obtaining self-binding pigment particles includes supply of water suspension of mineral pigment material and at least one polymer binding agent. Said binding agent contains at least one modified polysaccharide, representing carboxymethylcellulose, and has carboxylation degree 0.4-2.0 and intrinsic viscosity from >300 to 500 ml/g. Binding agent is added to water suspension of mineral

pigment in amount 0.1-10 wt %, counted per the total suspension weight, and mixed. Content of solid substances in obtained suspension constitutes from ≥ 45 to 95 wt %. Obtained suspension of mineral material is grilled.

EFFECT: invention makes it possible to obtain pigment suspensions with high content of solid substances with reduction of quantity of applied combustible binders and elimination of concentration stage.

23 cl, 2 tbl, 10 ex

Связующие и минеральные материалы относятся к основным компонентам красок и цветных покрытий для бумаги. Первые (как правило, на основе латексов и в форме водных суспензий или дисперсий) обеспечивают необходимую адгезию к подложке и когезию между элементами, образующими производимые продукты (как краска на бумаге или же как удобрение в сельском хозяйстве). Вторые (обычно карбонат кальция) могут обеспечивать некоторые улучшения, например, улучшение качества окрашивания бумаги, а также улучшение характеристик, важных для применения в сельском хозяйстве. В промышленности известна концепция самосвязывающихся пигментных частиц: этот термин относится к индивидуальным твердым частицам, образованным из минерального материала и связующего, которые плотно связаны друг с другом. Силы внутренней когезии обеспечивают такие самосвязывающиеся пигментные частицы превосходной механической стабильностью. Такие частицы можно прямо использовать в различных областях применения.

Использование самосвязывающихся пигментных частиц устраняет логистические затруднения, связанные с раздельной обработкой минеральных материалов и связующих, и, кроме того, дает возможность избежать нежелательных физических и химических взаимодействий, возникающих в сравнимых смесях минералов и связующих.

Самосвязывающиеся пигментные частицы получают, применяя способ, который включает в себя, по меньшей мере, одну стадию размалывания минеральных материалов в присутствии связующего, причем термин «размалывание» относится к операции, приводящей к уменьшению размера частиц; минеральные материалы в самосвязывающихся пигментных частицах имеют меньший диаметр, чем исходный минеральный материал, используемый для их производства. Такие самосвязывающиеся пигментные частицы описаны в ряде документов, включая WO 2006/008657, WO 2006/128814 и WO 2008/139292.

Однако способы получения самосвязывающихся минеральных пигментных частиц, известные в данной области техники, ограничиваются получением или совместным размалыванием суспензий, имеющих низкое содержание твердых веществ. Суспензии с высоким содержанием твердых веществ можно было бы обрабатывать, если бы соответствующие дисперсанты добавлялись бы так, как описано, например, в европейском патенте EP 1747252, который относится к способу производства поверхностно-модифицированных неорганических наполнителей или пигментов с желаемым размером частиц.

Указанный способ характеризуется тем, что суспензии неорганических наполнителей или пигментов размалывают до желаемого размера частиц под действием сил сжатия или сдвига, используя полимерные дисперсии в комбинации со средствами, способствующими размалыванию, и с диспергирующими средствами. Однако добавление дисперсанта, наряду с прочим, неблагоприятно влияет на адсорбцию связующего на частицах при размалывании.

С другой стороны, получение суспензий с низким содержанием твердых веществ имеет тот недостаток, что получаемый размолотый продукт необходимо концентрировать перед подачей на оборудование, предназначенное для его дальнейшей обработки. При проведении стадии концентрирования, сопряженной с затратами времени и энергии, очень часто наблюдаются нежелательные потери полимерного связующего и, кроме того, образуются нежелательные агломераты. Кроме того, прежние способы часто приводят к суспензиям, имеющим высокое общее содержание органических веществ в водной фазе размолотой суспензии.

В связи с вышеуказанным, усовершенствование производства самосвязывающихся

пигментных частиц продолжает представлять интерес для квалифицированного специалиста в данной области техники. Было бы особенно желательно обеспечить способ изготовления самосвязывающихся минеральных пигментных частиц, которые можно использовать в минеральных пигментных суспензиях, имеющих высокое содержание твердых веществ, избегая, таким образом, стадии концентрирования, сопряженной с затратами энергии и времени и связанной, например, с образованием значительных количеств нежелательных агломератов.

Следующим предметом настоящего изобретения является уменьшение количества или устранение горючих сырьевых связующих материалов в соответствии с Киотским протоколом о снижении загрязнений атмосферы парниковым CO_2 , образующимся при сжигании конечных продуктов.

Киотский протокол представляет собой международное соглашение, связанное с Рамочной конвенцией ООН об изменении климата. Главным аспектом Киотского протокола является то, что он определяет обязательства для 37 промышленно развитых стран и Европейского сообщества по снижению выбросов парниковых газов (GHG). Степень этого снижения за пятилетний период с 2008 по 2012 г. должна в среднем составить пять процентов от уровней 1990 г.

Киотский протокол был принят в Киото (Япония) 11 декабря 1997 г. и вступил в силу 16 февраля 2005 г.

Хотя заявителю известно решение указанных задач, предложенное в неопубликованной заявке на европейский патент № 11 1609004, в которой описан способ получения самосвязывающихся пигментных частиц, включающий в себя стадии: а) предоставления водной суспензии минерального пигмента, б) предоставления, по меньшей мере, одного полимерного связующего, где указанное связующее содержит, по меньшей мере, одну карбоксиметилцеллюлозу, имеющую степень карбоксилирования в диапазоне от 0,4 до 2,0 и характеристическую вязкость в диапазоне от 3 до 300 мл/г, с) смешивания связующего стадии б) с водной суспензией минерального пигментного материала стадии а) и регулирование содержания твердых веществ в полученной суспензии, так чтобы оно составляло от 45 до 80% по массе в расчете на общую массу суспензии и д) размалывания водной суспензии минерального материала стадии с), и в неопубликованной заявке на европейский патент № 11 1609269, в которой описан способ получения самосвязывающихся пигментных частиц, включающий в себя стадии: а) предоставления водной суспензии минерального пигмента, б) предоставления, по меньшей мере, одного полимерного связующего, где указанное связующее содержит, по меньшей мере, один модифицированный полисахарид, имеющий степень карбоксилирования в диапазоне от 0,4 до 2,0 и характеристическую вязкость в диапазоне от 3 до 300 мл/г, где углерод указанного связующего показывает скорость ядерного превращения ^{14}C в ^{12}C , составляющую от 900 до 920 распадов в час на грамм углерода в указанном связующем; с) смешивания связующего стадии б) с водной суспензией минерального пигментного материала стадии а) и регулирования содержания твердых веществ в полученной суспензии, так чтобы оно составляло от 45 до 80% по массе в расчете на общую массу суспензии и д) размалывания водной суспензии минерального материала стадии с) до тех пор, пока фракция самосвязывающихся пигментных частиц с размером менее 1 мкм не превысит 5% по массе в расчете на общую массу пигментных частиц; настоящим изобретением вышеуказанные и другие задачи решены так, как определено в независимых пунктах формулы изобретения, представленной в настоящем документе.

Согласно одному аспекту настоящего изобретения, предоставлен способ получения

самосвязывающихся пигментных частиц, причем указанный способ включает в себя следующие стадии:

а) предоставление водной суспензии минерального пигментного материала;

5 б) предоставление, по меньшей мере, одного полимерного связующего, где указанное связующее содержит, по меньшей мере, один модифицированный полисахарид, имеющий степень карбоксилирования в диапазоне от 0,4 до 2,0 и характеристическую вязкость в диапазоне от >3 до 300 мл/г;

10 в) смешивание связующего стадии б) с водной суспензией минерального пигментного материала стадии а) и регулирование содержания твердых веществ в полученной суспензии, так чтобы оно составляло от ≥ 45 до 95% по массе (предпочтительно от 45 до 80% по массе) в расчете на общую массу суспензии;

г) размалывание водной суспензии минерального материала стадии в).

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что можно получать самосвязывающиеся пигментные частицы прямо в суспензии минерального пигмента 15 с высоким содержанием твердых веществ. Этого достигают, предоставляя на первой стадии водную суспензию минерального пигментного материала. Кроме того, предоставляют специфическое связующее. Это связующее смешивают с водной суспензией минерального пигментного материала. После доведения суспензии до высокого содержания твердых веществ (от 45 до 80% по массе в расчете на общую 20 массу суспензии) данную суспензию подвергают размалыванию для получения самосвязывающихся пигментных частиц с желаемым размером частиц.

Согласно второму аспекту, настоящее изобретение относится к суспензии самосвязывающихся пигментных частиц, которую можно получать посредством способа согласно настоящему изобретению.

25 Другой аспект настоящего изобретения относится к применению суспензии самосвязывающихся пигментных частиц для обработки бумаги и/или пластмасс, изготовления красок, обработки бетона и/или в сельском хозяйстве.

Полезные варианты осуществления способа согласно настоящему изобретению определены в соответствующих дополнительных пунктах формулы изобретения.

30 Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, на стадии в) связующее добавляют в водную суспензию минерального пигмента в количестве от 0,1 до 10,0% по массе (предпочтительно от 0,2 до 5% по массе, более предпочтительно от 0,25 до 3,0% по массе) в расчете на общую массу суспензии.

35 Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, связующее предоставляют в форме раствора или сухого материала (предпочтительно в форме водного раствора с концентрацией связующего от 0,5 до 50% по массе, предпочтительно от 1 до 40% по массе, более предпочтительно от 3 до 20% по массе и наиболее предпочтительно от 4 до 10% по массе в расчете на общую массу раствора).

40 Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, связующее состоит, по меньшей мере, только из одного модифицированного полисахарида. Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, указанным, по меньшей мере, одним модифицированным полисахаридом является карбоксиметилцеллюлоза. Согласно еще одному варианту осуществления настоящего изобретения, связующее составляют из смеси двух или более типов модифицированных 45 полисахаридов, причем, по меньшей мере, один из них имеет степень карбоксилирования в диапазоне от 0,4 до 2,0 и характеристическую вязкость в диапазоне от >300 до 500 мл/г.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, содержание

твердых веществ в суспензии, полученной на стадии с), регулируют так, чтобы оно составляло от 45 до 80% по массе (предпочтительно от 45 до 60% по массе, более предпочтительно от 48 до 58% по массе и наиболее предпочтительно от 50 до 55% по массе) в расчете на общую массу суспензии.

5 Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, карбоксильные группы указанного, по меньшей мере, одного модифицированного полисахарида, по меньшей мере, частично нейтрализуют, добавляя к водной суспензии минерального пигментного материала перед стадией размалывания d) или при ее проведении один или более поливалентных катионов, причем указанные поливалентные катионы
10 предпочтительно выбирают из Sr^{2+} , Ca^{2+} или Mg^{2+} (наиболее предпочтительно из Ca^{2+} , добавляемого в форме $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в суспензии и/или растворе). Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, карбоксильные группы указанного, по меньшей мере, одного модифицированного полисахарида, по меньшей мере, частично
15 нейтрализуют, добавляя к водной суспензии минерального пигментного материала перед стадией размалывания d) или при ее проведении один или более поливалентных катионов, образованных *in situ* посредством добавления кислоты (предпочтительно H_3PO_4) или кислотной реагирующей соли, предпочтительно CaHPO_4). Согласно еще одному другому варианту осуществления настоящего изобретения, карбоксильные
20 группы указанного, по меньшей мере, одного модифицированного полисахарида, по меньшей мере, частично нейтрализуют, добавляя к водной суспензии минерального пигментного материала перед стадией размалывания d) или при ее проведении один или более одновалентных катионов, причем указанные одновалентные катионы предпочтительно выбирают из Li^+ , Na^+ или K^+ .

25 Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, карбоксильные группы указанного, по меньшей мере, одного модифицированного полисахарида, по меньшей мере, частично нейтрализуют, добавляя к водной суспензии минерального пигментного материала перед стадией размалывания d) или при ее проведении комбинации один или более поливалентных катионов и один или более одновалентных
30 катионов, причем указанные поливалентные катионы предпочтительно выбирают из Sr^{2+} , Ca^{2+} или Mg^{2+} (наиболее предпочтительно из Ca^{2+} , добавляемого в форме $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в суспензии и/или растворе), и где указанные одновалентные катионы предпочтительно выбирают из Li^+ , Na^+ или K^+ .

35 Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, стадию размалывания проводят до тех пор, пока фракция самосвязывающихся пигментных частиц, имеющих размер менее 1 мкм, не составит более 5% по массе (предпочтительно более 20% по массе, более предпочтительно более 60% по массе, еще более предпочтительно более 75% по массе и наиболее предпочтительно более 85% по массе)
40 в расчете на общую массу пигментных частиц. Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, перед стадиями с) или d) или после них добавляют диспергирующее средство.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, указанный минеральный пигментный материал выбирают из карбоната кальция, минералов,
45 содержащих карбонат кальция, наполнителей на основе смешанных карбонатов или их смесей, где указанные минералы, содержащие карбонат кальция, предпочтительно содержат доломит, а указанные наполнители на основе смешанных карбонатов предпочтительно выбирают из кальция, ассоциированного с магнием, глины, талька,

смесей талька с карбонатом кальция, смесей карбоната кальция с каолином или смесей природного карбоната кальция с гидроксидом алюминия, слюдой или синтетическими или натуральными волокнами или совместными структурами минералов

(предпочтительно совместными структурами талька с карбонатом кальция или карбоната кальция с диоксидом титана или талька с диоксидом титана). Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, указанный карбонат кальция представляет собой размолотый природный карбонат кальция, осажденный карбонат кальция, модифицированный карбонат кальция или их смесь.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, степень карбоксилирования указанного, по меньшей мере, одного модифицированного полисахарида находится в диапазоне от 0,4 до 2,0, от 0,5 до 1,8, от 0,6 до 1,0 или от 0,7 до 0,9. Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, указанный, по меньшей мере, один модифицированный полисахарид имеет степень карбоксилирования менее 1 и характеристическую вязкость в диапазоне от >300 до 500 мл/г (предпочтительно от 320 до 450 мл/г и более предпочтительно от 330 до 350 мл/г). Согласно еще одному другому варианту осуществления настоящего изобретения, указанный, по меньшей мере, один модифицированный полисахарид имеет степень карбоксилирования не более 1 и характеристическую вязкость в диапазоне от >300 до 500 мл/г (предпочтительно от 320 до 450 мл/г и более предпочтительно от 330 до 350 мл/г).

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, стадию размалывания d) проводят при температуре от 25 до 110°C (предпочтительно от 35 до 70°C). Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, стадию размалывания d) проводят периодическим образом или непрерывно (предпочтительно непрерывно).

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, суспензию самосвязывающихся пигментных частиц применяют в процессе, осуществляемом в мокрой части бумагоделательной машины, в областях применения, относящихся к изготовлению сигаретной бумаги и/или покрывных материалов, в качестве подложки при ротационной глубокой печати и/или офсетной и/или цифровой печати.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, суспензию самосвязывающихся пигментных частиц применяют для уменьшения солнечного освещения и воздействия УФ-света на листья растений.

Во всем объеме настоящего документа термин «степень карбоксилирования» указан в отношении общего количества гидроксильных групп в не модифицированной мономерной единице исходного полисахарида.

Термин «характеристическая вязкость», используемый в контексте настоящего изобретения, представляет собой меру способности полимера в растворе повышать вязкость раствора, выражаемую в мл/г.

Во всем объеме настоящего документа «размер частиц» карбоната кальция как продукта описан распределением его частиц по размерам. Значение d_x представляет собой тот диаметр, относительно которого $x\%$ по массе частиц имеют диаметры менее d_x . Это означает, что значение d_{20} представляет собой тот размер частицы, меньше которого являются размеры 20% по массе всех частиц, а значение d_{75} представляет собой тот размер частицы, меньше которого являются размеры 75% по массе всех частиц. Поэтому значение d_{50} представляет собой медиану размеров частиц, т. е. 50% по массе всех частиц являются более крупными или более мелкими, чем частицы этого

размера. Для цели настоящего изобретения размер частиц указан в виде взвешенной медианы размеров частиц d_{50} , если не указано иначе. Для определения значения взвешенной медианы размеров частиц d_{50} у частиц, имеющих значение d_{50} от 0,4 до 2

мкм, можно использовать прибор Sedigraph 5120 от компании Micromeritics, USA.

«Суспензия» или «пульпа - густая суспензия» в смысле, принятом в настоящем изобретении, содержит нерастворимые твердые вещества, воду и необязательно дополнительные добавки, причем указанные твердые вещества она обычно содержит в больших количествах и поэтому является более вязкой и может иметь более высокую плотность, чем жидкость, из которой она образована.

Способ согласно настоящему изобретению для получения самосвязывающихся пигментных частиц предоставляет несколько важных преимуществ. Во-первых, способ согласно настоящему изобретению обеспечивает очень хорошую адсорбцию связующего на поверхности частиц. В дополнение к этому применение способа согласно настоящему изобретению дает возможность уменьшить образование нежелательных агрегатов, поскольку, благодаря применению суспензии с высоким содержанием твердых веществ, можно не проводить последующую стадию концентрирования.

Кроме того, способ согласно настоящему изобретению повышает эффективность размалывания.

В последующих разделах настоящего документа детали и предпочтительные варианты осуществления способа согласно настоящему изобретению описаны более подробно. Следует понимать, что эти технические подробности и варианты осуществления относятся также и к суспензиям самосвязывающихся пигментных частиц и к их применению согласно настоящему изобретению.

Стадия а)

На стадии а) способа согласно настоящему изобретению предоставляют водную суспензию минерального пигментного материала. Указанную водную суспензию минерального пигментного материала получают, смешивая минеральный пигментный материал с водой. Минеральный пигментный материал, перерабатываемый согласно изобретенному способу, можно выбирать из карбоната кальция, минералов, содержащих карбонат кальция, наполнителей на основе смешанных карбонатов или их смесей.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, минеральный пигментный материал представляет собой карбонат кальция. Указанный карбонат кальция может представлять собой размолотый природный карбонат кальция, также называемый тяжелым карбонатом кальция, осажденный карбонат кальция, также называемый легким карбонатом кальция, модифицированный карбонат кальция или их смесь.

«Размолотый природный карбонат кальция» (GNCC) в смысле, принятом в настоящем изобретении, представляет собой карбонат кальция, полученный из природных источников (таких как известняк, мрамор, кальцит или мел) и переработанный посредством влажной или сухой обработки, такой как размол, просеивание и/или фракционирование (например, посредством циклона или сепаратора).

«Модифицированный карбонат кальция» (MCC) в смысле, принятом в настоящем изобретении, может представлять собой природный размолотый или осажденный карбонат кальция с модифицированной внутренней структурой или он может представлять собой продукт поверхностной реакции.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, указанный модифицированный карбонат кальция представляет собой карбонат кальция, подвергнутый поверхностной реакции.

«Осажденный карбонат кальция» (PCC) в смысле, принятом в настоящем изобретении, представляет собой синтезированный материал, который, как правило, получают осаждением по реакции диоксида углерода с известью в водной среде или осаждением кальция источником карбонатных ионов в воде, или осаждением ионов кальция и карбоната из раствора (например, CaCl_2 и Na_2CO_3). Осажденный карбонат кальция существует в трех главных кристаллических формах (кальцита, арагонита и фатерита), причем для каждой из этих кристаллических форм имеется множество полиморфов (с разным габитусом кристаллов).

Кальцит имеет тригональную структуру с типичными вариантами габитуса, такими как скаленоэдрический (S-PCC), ромбоэдрический (R-PCC), гексагонально-призматический, пинакоидальный, коллоидальный (C-PCC), кубический и призматический (P-PCC). Арагонит имеет орторомбическую структуру с типичными вариантами габитуса в виде двойниковых гексагонально-призматических кристаллов, а также разнообразных форм тонких удлиненных призматических кристаллов, кристаллов в виде искривленных лезвий, острых пирамидальных кристаллов, кристаллов в форме резцов, разветвленных древовидных, коралловидных или червеобразных кристаллов.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, указанный минерал, содержащий карбонат кальция, включает в себя доломит.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, указанные наполнители на основе смешанных карбонатов выбирают из кальция, ассоциированного с магнием и аналогами или производными, из различных материалов, таких как глина или тальк, или аналогов, производных или смесей этих наполнителей, таких как, например, смеси талька с карбонатом кальция или карбоната кальция с каолином, или смесей природного карбоната кальция с гидроксидом алюминия, слюдой или с синтетическими или натуральными волокнами или совместными структурами минералов, такими как совместные структуры талька с карбонатом кальция, талька с диоксидом титана или карбоната кальция с диоксидом титана.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, водная суспензия минерального пигментного материала имеет содержание твердых веществ, составляющее от 50 до 90% по массе (предпочтительно от 55 до 80% по массе, более предпочтительно от 60 до 75% по массе и наиболее предпочтительно от 65 до 70% по массе) в расчете на общую массу суспензии.

Стадия b)

На стадии b) способа согласно настоящему изобретению предоставляют, по меньшей мере, одно полимерное связующее, причем указанное связующее содержит, по меньшей мере, один модифицированный полисахарид, имеющий степень карбоксилирования в диапазоне от 0,4 до 2,0 и характеристическую вязкость в диапазоне от >300 до 500 мл/г.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, связующее составляют из смеси двух или более типов модифицированного полисахарида, причем, по меньшей мере, один из них имеет степень карбоксилирования в диапазоне от 0,4 до 2,0 и характеристическую вязкость в диапазоне от >300 до 500 мл/г.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, указанный модифицированный полисахарид имеет степень карбоксилирования в диапазоне от 0,4 до 2,0 (предпочтительно от 0,5 до 1,8, более предпочтительно от 0,6 до 1,0 и наиболее предпочтительно от 0,7 до 0,9).

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения,

характеристическая вязкость указанного, по меньшей мере, одного модифицированного полисахарида находится в диапазоне от >300 до 500 мл/г (предпочтительно от 320 до 450 мл/г и более предпочтительно от 330 до 350 мл/г).

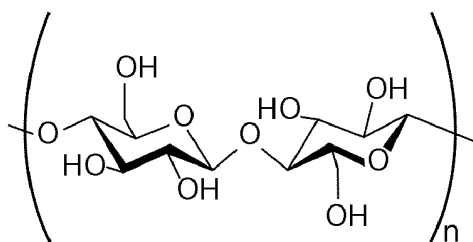
Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, указанный, по меньшей мере, один модифицированный полисахарид имеет степень карбоксилирования менее 1 и характеристическую вязкость в диапазоне от >300 до 500 мл/г (предпочтительно от 320 до 450 мл/г и более предпочтительно от 330 до 350 мл/г).

Полисахариды представляют собой полимерные углеводные структуры, образованные повторяющимися единицами (не менее 10), соединенными гликозидными связями. Эти структуры могут быть как линейными, так и в различной степени разветвленными. Полисахариды могут также содержать небольшие модификации повторяющейся единицы.

Примерами полисахаридов являются крахмал, целлюлоза или гликоген, а также структурные полисахариды, такие как целлюлоза и хитин.

«Модифицированные полисахариды» в смысле, принятом в настоящем изобретении, представляют собой полисахариды, в которых, по меньшей мере, некоторая часть гидроксильных групп является карбоксилированной. Кроме того, модифицированные полисахариды могут содержать другие модификации, такие как альдегидные группы.

Модифицированные полисахариды согласно настоящему изобретению могут содержать следующую структуру:



где некоторая часть гидроксильных групп является карбоксилированной, а «n» непрямым образом представлено посредством характеристической вязкости.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, указанный, по меньшей мере, один модифицированный полисахарид представляет собой карбоксиметилцеллюлозу (СМЦ).

Карбоксиметилцеллюлозу (СМЦ) можно получать из целлюлозы по реакции с монохлоруксусной кислотой в присутствии каустической соды с образованием натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Каждая повторяющаяся D-глюкозная единица содержит три гидроксильные группы, способные этерифицироваться, создавая максимальную плотность заряда из трех карбоксильных групп на одну мономерную единицу (т. е. степень замещения составляет 3).

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, модифицированный полисахарид, применяемый в способе согласно настоящему изобретению, имеет рН от 4,5 до 12 (предпочтительно от 7 до 11 и более предпочтительно от 8,0 до 10,5).

Указанный модифицированный полисахарид может быть предоставлен в виде раствора или сухого материала. Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, указанный модифицированный полисахарид предоставляют в форме водного раствора.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, связующее предоставляют в форме водного раствора, имеющего концентрацию связующего от 0,5 до 50% по массе (предпочтительно от 1 до 40% по массе, более предпочтительно от 3 до 20% по массе и наиболее предпочтительно от 4 до 10% по массе) в расчете на общую массу раствора. Раствор модифицированного полисахарида можно концентрировать, например, посредством ультрафильтрации или термической сушки. Сухой модифицированный полисахарид предпочтительно производят посредством термической сушки (более предпочтительно посредством распылительной сушки), содержание в нем твердых веществ составляет более 90% по массе (предпочтительно от 95 до 99,9% по массе) в расчете на общую массу модифицированного полисахарида.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, связующее состоит, по меньшей мере, только из одного модифицированного полисахарида (предпочтительно карбоксиметилцеллюлозы).

Стадия с)

На стадии с) способа согласно настоящему изобретению, связующее стадии b) смешивают с водной суспензией минерального пигментного материала стадии а). Содержание твердых веществ в полученной суспензии, если оно ниже 45% по массе, регулируют так, чтобы оно составляло от >45 до 95% по массе (предпочтительно от 45 до 80% по массе) в расчете на общую массу суспензии.

Содержание твердых веществ в суспензии можно регулировать способами, известными квалифицированному специалисту. Для регулирования содержания твердых веществ в водной суспензии, содержащей минеральный материал, эту суспензию можно частично или полностью обезвоживать посредством фильтрации, центрифугирования или выпаривания. В качестве альтернативы воду можно добавлять к твердому минеральному материалу (например, полученному в результате фильтрации) до тех пор, пока не будет получено желаемое содержание твердых веществ.

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, содержание твердых веществ в суспензии, подвергаемой размалыванию на стадии d), регулируют так, чтобы оно составляло от 45 до 80% по массе (предпочтительно от 45 до 60% по массе, более предпочтительно от 48 до 58% по массе и наиболее предпочтительно от 50 до 55% по массе) в расчете на общую массу суспензии.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, на стадии с) связующее добавляют к водной суспензии минерального пигмента в количестве от 0,1 до 10,0% по массе (предпочтительно в количестве от 0,2 до 5% по массе, более предпочтительно в количестве от 0,25 до 3,0% по массе) в расчете на общую массу суспензии.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, карбоксильные группы указанного, по меньшей мере, одного модифицированного полисахарида, по меньшей мере, частично нейтрализуют, добавляя один или более одновалентных катионов к водной суспензии минерального пигментного материала перед стадией размалывания d) или при ее проведении. Предпочтительно указанные одновалентные катионы выбирают из Li^+ , Na^+ и K^+ . Указанные одновалентные катионы можно добавлять в форме водного раствора, суспензии или порошка (предпочтительно в форме раствора).

Авторы настоящего изобретения обнаружили, что добавление поливалентных катионов к суспензии предоставляет дополнительные преимущества, и особенно оно улучшает способность связующего, содержащего модифицированный полисахарид, адсорбироваться на поверхности минерала. Указанные поливалентные катионы можно

добавлять в процессе получения модифицированного полисахарида, в процессе регулирования молекулярной массы и/или в процессе размалывания на стадии d). Указанные поливалентные катионы можно также образовывать *in situ*, например, добавляя кислоту или кислотно-реагирующую соль. Поливалентные катионы можно добавлять вместо одновалентных катионов или в комбинации с одновалентными катионами.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, карбоксильные группы указанного, по меньшей мере, одного модифицированного полисахарида, по меньшей мере, частично нейтрализуют, добавляя один или более поливалентных катионов перед стадией размалывания d) или при ее проведении.

Предпочтительно указанные поливалентные катионы выбирают из Sr^{2+} , Ca^{2+} или Mg^{2+} (наиболее предпочтительно из Ca^{2+} , добавляемого в форме $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в суспензии и/или в растворе).

Поливалентные катионы можно добавлять в количестве, соответствующем от 0,1 до 5% по массе (предпочтительно от 2 до 3% по массе) в расчете на общую массу сухой частично или полностью нейтрализованной соли СМС. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ можно добавлять в количестве от 50 до 500 частей на миллион (ч/млн) в расчете на общую массу сухих пигментных твердых веществ в водной суспензии минерального материала (предпочтительно в количестве от 200 до 300 ч/млн).

Поливалентные катионы можно добавлять в форме водного раствора, суспензии или порошка (предпочтительно в форме суспензии).

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, карбоксильные группы указанного, по меньшей мере, одного модифицированного полисахарида, по меньшей мере, частично нейтрализуют, добавляя к водной суспензии минерального пигментного материала перед стадией размалывания d) или при ее проведении один или более поливалентных катионов, образованных *in situ* посредством добавления кислоты или кислотно-реагирующей соли. Предпочтительно указанной кислотой является H_3PO_4 , а ее кислотно-реагирующей солью является соль, такая как Na_2HPO_4 (предпочтительно CaHPO_4).

Указанную H_3PO_4 или ее кислотно-реагирующую соль можно добавлять в количестве от 50 до 500 ч./млн в расчете на общую массу сухих пигментных твердых веществ в водной суспензии минерального материала (предпочтительно в количестве от 200 до 400 ч./млн) в форме водного раствора или суспензии.

Согласно одному показательному варианту осуществления настоящего изобретения, карбоксильные группы указанного, по меньшей мере, одного модифицированного полисахарида, по меньшей мере, частично нейтрализуют, добавляя к водной суспензии минерального пигментного материала перед стадией размалывания d) или при ее проведении комбинации один или более поливалентных катионов и один или более одновалентных катионов, где указанные поливалентные катионы предпочтительно выбирают из Sr^{2+} , Ca^{2+} или Mg^{2+} (наиболее предпочтительно из Ca^{2+} , добавляемого в форме $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в суспензии и/или в растворе), и где указанные одновалентные катионы предпочтительно выбирают из Li^+ , Na^+ или K^+ .

Стадия d)

На стадии d) способа согласно настоящему изобретению водную суспензию минерального материала стадии c) подвергают размалыванию.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, водная среда

суспензии, предназначенной для размалывания, имеет рН от 7 до 12 (предпочтительно от 8 до 11 и более предпочтительно от 8,5 до 10,5).

Согласно предпочтительному варианту осуществления настоящего изобретения, содержание твердых веществ в суспензии, предназначенной для размалывания на стадии d), регулируют так, чтобы оно составляло от 45 до 80% по массе, предпочтительно от 45 до 60% по массе, более предпочтительно от 48 до 58% по массе и наиболее предпочтительно от 50 до 55% по массе) в расчете на общую массу суспензии.

Процесс размалывания можно проводить, применяя любые технические приемы и средства размалывания, хорошо известные квалифицированному специалисту в области мокрого размолла. Стадию размалывания можно проводить с любым традиционным устройством, производящим размол, например, в таких условиях, когда измельчение является, преимущественно результатом ударов вторичного тела, т. е. применяя одно или более из таких средств, как шаровая мельница, стержневая мельница, вибрационная мельница, ударно-центробежная мельница, вертикальная бисерная мельница, атриторная мельница или другое подобное оборудование, известное квалифицированному специалисту. Стадию размалывания d) можно проводить периодическим образом или непрерывно (предпочтительно непрерывно).

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, стадию размалывания d) проводят при температуре от 25 до 110°C (предпочтительно от 37 до 70°C).

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, в способе согласно настоящему изобретению при размалывании не применяют и не добавляют никакого диспергирующего средства.

Согласно другому варианту осуществления настоящего изобретения, перед, во время или после процесса стадий c) и/или d) добавляют диспергирующее средство.

Согласно еще одному другому, необязательному варианту осуществления настоящего изобретения, перед, во время или после процесса стадий c) и/или d) добавляют средство поперечного связывания карбоксильных и гидроксильных групп, такое как смешанный карбонат аммония и циркония.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, способ согласно настоящему изобретению может приводить прямо к суспензии самосвязывающихся пигментных частиц с высоким содержанием твердых веществ. Фактически способ согласно настоящему изобретению дает возможность избежать проведения стадии обязательного концентрирования.

Согласно второму аспекту, настоящее изобретение относится к суспензии самосвязывающихся пигментных частиц, которую можно получать посредством способа согласно настоящему изобретению. Такая суспензия имеет высокое содержание твердых веществ самосвязывающихся минеральных пигментных частиц и предпочтительно является свободной от стабилизирующих и/или диспергирующих средств.

Согласно третьему варианту осуществления настоящего изобретения, способ согласно настоящему изобретению является более эффективным в отношении размалывания, т. е. для получения частиц одинаковых размеров требуется меньше энергии.

Самосвязывающиеся пигментные частицы, получаемые посредством способа согласно настоящему изобретению, могут иметь значение d_{50} от 0,05 до 15 мкм, от 0,1 до 10 мкм, от 0,5 до 5 мкм или от 0,4 до 2 мкм. Значение d_{50} определяют, используя прибор Sedigraph 5120 для значений d_{50} от 2 до 0,4 мкм и прибор Malvern Laser Mastersizer для значений d_{50} от 2 до 15 мкм и от 0,05 до 0,4 мкм.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, стадию размалывания d) проводят до тех пор, пока фракция самосвязывающихся пигментных частиц, имеющих размеры менее 1 мкм, не составит более 5% по массе (предпочтительно более 20% по массе, более предпочтительно более 60% по массе, еще более предпочтительно более 75% по массе и наиболее предпочтительно более 85% по массе) в расчете на общую массу пигментных частиц, как измерено с использованием Sedigraph 5120.

Улучшенные механические свойства (что отражается в очень хорошей адгезии связующего к поверхности минеральных частиц) дают возможность применять самосвязывающиеся пигментные частицы согласно настоящему изобретению в нескольких областях применения (например, в отношении бумаги). Кроме того, хорошие когезионные свойства (эффект связывания между частицами) обеспечивает хорошие свойства в таких областях применения.

Согласно одному варианту осуществления настоящего изобретения, суспензию самосвязывающихся пигментных частиц, получаемую посредством способа согласно настоящему изобретению, применяют для обработки бумаги, пластмасс и бетона, при изготовлении красок и/или в сельском хозяйстве. Согласно показательному варианту осуществления настоящего изобретения, суспензию самосвязывающихся частиц, получаемую посредством способа согласно настоящему изобретению, применяют в бумажной промышленности, например, в процессе, осуществляемом в мокрой части бумагоделательной машины, предпочтительно в областях применения, относящихся к изготовлению сигаретной бумаги и/или кроющих материалов, или предпочтительно в качестве подложки при ротационной глубокой печати и/или офсетной и/или цифровой печати. Более предпочтительно суспензию самосвязывающихся частиц, получаемую посредством способа согласно настоящему изобретению, применяют в бумажной промышленности в процессе, осуществляемом в мокрой части бумагоделательной машины для производства глазированной бумаги и/или копировальной бумаги. Другой областью применения является нанесение покрытия на листья деревьев и/или других растений для уменьшения солнечного освещения и воздействия УФ-света на поверхность листьев.

Следует понимать, что полезные варианты осуществления настоящего изобретения, описанные выше в отношении изобретенного способа изготовления самосвязывающихся пигментных частиц, можно также применять и для получения или образования изобретенной суспензии и ее применения. Другими словами, предпочтительные варианты осуществления настоящего изобретения, описанные выше, и любые комбинации этих вариантов осуществления настоящего изобретения можно также применять и для изобретенной суспензии и ее применения.

Объем и полезность настоящего изобретения будут более понятными на основе следующих примеров, которые предназначены для иллюстрирования определенных вариантов осуществления настоящего изобретения и не являются ограничительными.

Примеры

Методики и материалы

В последующих разделах описаны материалы и методики измерений, использованные в приведенных примерах.

Вязкость по Брукфильду

Вязкость по Брукфильду суспензии самосвязывающихся пигментных частиц измеряли спустя один час после получения и после одной минуты перемешивания при комнатной температуре со скоростью 100 об/мин, используя вискозиметр Брукфильда типа RVT,

оснащенный соответствующим шпинделем.

Размер частиц

Распределение самосвязывающихся пигментных частиц по размерам исследовали с использованием прибора Sedigraph 5120 от компании Micromeritics, USA. Эта методика и прибор известны квалифицированному специалисту, их широко применяют для определения размера зерен наполнителей и пигментов. Измерения проводили в водном растворе, содержащем 0,1% по массе $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Образцы диспергировали, используя высокоскоростную мешалку и обработку ультразвуком.

Содержание твердых веществ в водной суспензии

Содержание твердых веществ в суспензии (также известное как «сухая масса») определяли, используя Moisture Analyser HR73 от компании Mettler-Toledo, Switzerland, при следующих настройках: температура - 120°C, автоматическое выключение - позиция 3, стандартная сушка, от 5 до 20 г суспензии.

Характеристическая вязкость

Характеристическую вязкость определяли, используя систему Schott AVS 370. Образцы растворяли в 0,2 М растворе NaCl, а затем доводили pH до 10, добавляя NaOH. Измерения проводили при 25°C с капилляром типа 0a с учетом поправки Хагенбаха.

Степень карбоксилирования

Степень карбоксилирования определяли кондуктометрическим титрованием по Katz et al. «The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps» (Svensk Papperstidn., 1984, 6, pp. 48-53).

Измерение индекса белизны (R457) и желтизны

Индекс белизны и желтизны определяли согласно норме TAPPI T452/ISO 247. Глянцевитость определяли согласно DIN 54 502/TAPPI 75.

PPS-шероховатость по ISO 8791-4

Геометрическую форму поверхности бумаги определяют как отклонение от идеально ровного уровня. Чем более поверхность приближается к этому идеальному уровню, тем более гладкой является бумага. Способ измерения (PPS) основан на измерении проникновения воздуха между поверхностью бумаги и ровной измерительной головкой. В случае наличия PPS-шероховатости глубину пор измеряют специфическим круговым зондом. Чем выше измеренное значение, тем более «шероховатой» является поверхность бумаги.

1. Испытание самосвязывающихся свойств пигментных частиц, полученных согласно настоящему изобретению

Испытание таблеток на раздавливание

Этот тест представляет собой измерение самосвязывающейся прочности пигмента. Это измерение силы, необходимой для разрушения таблеток, образованных из суспензий самосвязывающегося пигмента.

Для демонстрации пригодности самосвязывающихся пигментных частиц, полученных таким образом, изготавливали таблетки, используя процесс мембранной фильтрации. Для этого использовали аппарат типа фильтр-пресса высокого давления, изготовленного из полый стальной трубки. Верхний конец этой трубки закрыт крышкой, а ее нижняя часть содержит фильтрационную мембрану.

В трубку фильтр-пресса высокого давления вносили суспензию, полученную в примерах 1-5, в объеме 80 мл. Затем давление повышали до 15 бар, благодаря чему вода удалялась через мембранный фильтр и получалась таблетка толщиной 20 мм.

Полученные таблетки затем сушили при температуре 60°C в течение 2 дней.

Этот аппарат и методика более подробно описаны в документе, озаглавленном

«Modified calcium carbonate coatings with rapid absorption and extensive liquid uptake capacity» (Colloids and Surfaces A, 236 (1-3), 2003, pp. 91-102).

Затем эти квазицилиндрические твердые таблетки, изготовленные из пигментных частиц, размалывали, используя дисковую мельницу (Jean Wirtz, Phoenix 4000) в форме дискообразных образцов, имеющих диаметр 2,0-2,1 см и толщину 0,6-0,7 см. Эта процедура описана в документе, озаглавленном «Fluid transport into porous coating structures: some novel findings» (Tappi Journal, 83 (5), 2000, pp. 77-78).

Образцы, полученные таким образом, подвергали испытанию на сопротивление раздавливанию на машине для испытаний на растяжение и сжатие с контрольным блоком WN158988, используя систему «rod/flat» (с полусферическим концом). Сила в ячейке составляла 20 кН.

Образцы раздавливали со скоростью 3 мм/мин на участке длиной 10 мм. Записывали максимальную силу, необходимую для раздавливания таблетки. Результаты, полученные для примеров 1-5, приведены в таблице 1.

Пример 1 (сравнительный)

Пигментные частицы этого примера коммерчески доступны в виде продукта Hydrocarb 90 ME от Omya. Этот продукт имеет форму густой суспензии природного CaCO_3 , содержащей 78,0% по массе твердого вещества.

Распределение этого минерального пигментного материала по размерам частиц, исследованное на аппарате Sedigraph 5120, было следующим: 90% по массе было менее 2 мкм, 65% по массе было менее 1 мкм и 15% по массе было менее 0,2 мкм.

Максимальная сила (F_{max}), определенная при испытании таблеток на раздавливание, составляла 256 Н.

Пример 2 (по изобретению)

В качестве минерального пигментного материала применяли природный CaCO_3 из Норвегии с грубостью помола, соответствующей значению d_{50} , равному 42-48 мкм, а в качестве полимерного связующего применяли карбоксиметилцеллюлозу (коммерчески доступную у Sigma Aldrich, № 419273).

Характеристическая вязкость карбоксиметилцеллюлозы (СМС) составляла 327 мл/г, а степень замещения составляла 0,7.

Природный CaCO_3 применяли в виде отфильтрованного слоя, содержавшего 70,0% по массе твердых веществ. Из этого отфильтрованного слоя готовили густую суспензию, содержащую 50,0% по массе твердого вещества, добавляя 2,0% по массе 4,7%-ного раствора вышеуказанной карбоксиметилцеллюлозы.

Мокрый размол этой суспензии выполняли в водопроводной воде (15 градусов жесткости по немецкой шкале) в вертикальной атриторной мельнице (Dynomill[®], Bachofen, Switzerland) объемом 0,6 л в рециркуляционном режиме с гранулами силиката циркония диаметром 0,6-1,0 мм до достижения значения d_{50} , равного 0,6 мкм.

Распределение этого минерального пигментного материала по размерам частиц, исследованное на аппарате Sedigraph 5120, было следующим: 95% по массе было менее 2 мкм, 75% по массе было менее 1 мкм и 13% по массе было менее 0,2 мкм.

Максимальная сила (F_{max}), определенная при испытании таблеток на раздавливание, составляла 1300 Н.

Пример 3 (по изобретению)

В качестве минерального пигментного материала применяли природный CaCO_3 из Норвегии с тониной помола, соответствующей значению d_{50} , равному 42-48 мкм, а в

качестве полимерного связующего применяли карбоксиметилцеллюлозу (коммерчески доступную у Sigma Aldrich, № 419281).

Характеристическая вязкость карбоксиметилцеллюлозы (СМС) составляла 460 мл/г, а степень замещения составляла 1,2.

5 Природный CaCO_3 применяли в виде отфильтрованного слоя, содержавшего 70,0% по массе твердых веществ. Из этого отфильтрованного слоя готовили густую суспензию, содержащую 45,0% по массе твердого вещества, добавляя 2,0% по массе 2,5%-ного раствора вышеуказанной карбоксиметилцеллюлозы.

10 Мокрый размол этой суспензии выполняли в водопроводной воде (15 градусов жесткости по немецкой шкале) в вертикальной атриторной мельнице (Dynomill[®], Bachofen, Switzerland) объемом 0,6 л в рециркуляционном режиме с гранулами силиката циркония диаметром 0,6-1,0 мм до достижения значения d_{50} , равного 0,6 мкм.

15 Распределение этого минерального пигментного материала по размерам частиц, исследованное на аппарате Sedigraph 5120, было следующим: 95% по массе было менее 2 мкм, 75% по массе было менее 1 мкм и 13% по массе было менее 0,2 мкм.

Максимальная сила (F_{max}), определенная при испытании таблеток на раздавливание, составляла 970 Н.

Пример 4 (по изобретению)

20 В качестве минерального пигментного материала применяли природный CaCO_3 из Норвегии с тониной помола, соответствующей значению d_{50} , равному 42-48 мкм, а в качестве полимерного связующего применяли карбоксиметилцеллюлозу (коммерчески доступную у Sigma Aldrich, № 419311).

25 Характеристическая вязкость карбоксиметилцеллюлозы (СМС) составляла 460 мл/г, а степень замещения составляла 0,7.

30 Природный CaCO_3 применяли в виде отфильтрованного слоя, содержавшего 70,0% по массе твердых веществ. Из этого отфильтрованного слоя готовили густую суспензию, содержащую 45,0% по массе твердого вещества, добавляя 2,0% по массе 2,5%-ного раствора вышеуказанной карбоксиметилцеллюлозы.

Мокрый размол этой суспензии выполняли в водопроводной воде (15 градусов жесткости по немецкой шкале) в вертикальной атриторной мельнице (Dynomill[®], Bachofen, Switzerland) объемом 0,6 л в рециркуляционном режиме с гранулами силиката циркония диаметром 0,6-1,0 мм до достижения значения d_{50} , равного 0,6 мкм.

35 Распределение этого минерального пигментного материала по размерам частиц, исследованное на аппарате Sedigraph 5120, было следующим: 95% по массе было менее 2 мкм, 75% по массе было менее 1 мкм и 13% по массе было менее 0,2 мкм.

40 Максимальная сила (F_{max}), определенная при испытании таблеток на раздавливание, составляла 2663 Н.

Таблица 1
Результаты испытаний таблеток на раздавливание

Пример		Примечание	F_{max} (Н)
1	Сравнительный	Совместное размалывание с полиакрилатом	256
2	По изобретению	Совместное размалывание с СМС (327 мл/г; 0,7)	1300
3	По изобретению	Совместное размалывание с СМС (460 мл/г; 1,2)	970
4	По изобретению	Совместное размалывание с СМС (460 мл/г; 0,7)	2663

Из результатов, приведенных в таблице 1, ясно видно, что пигментные частицы, полученные согласно настоящему изобретению, показывают намного лучшую

прочность самосвязывания по сравнению с пигментными частицами, полученными таким же способом, но с применением другого полимерного связующего (полиакрилатного).

2. Испытание механических прочностных свойств бумаги, содержащей самосвязывающийся пигмент согласно настоящему изобретению

Изготовление и оценка листов бумаги ручного отлива

Исследования с листами бумаги ручного отлива и последующее испытание механической прочности такой бумаги представляют собой измерение способности самосвязывающегося пигмента связываться с другими поверхностями, такими как поверхность целлюлозных волокон.

Для исследований с листами бумаги ручного отлива использовали смесь 85% термомеханической пульпы (TMP) и 15% пульпы сосновой крафт-целлюлозы, измельченной до 27°SR (градусов помола по Шопперу-Риглеру, Schopper-Riegler). Смесь термомеханической пульпы и пульпы сосновой крафт-целлюлозы имела 80°SR. Сухую смешанную пульпу (60 г) разбавляли в 10 дм³ водопроводной воды, после чего добавляли наполнитель. Наполнитель представлял собой смесь 25% Intramax 50 (глина, коммерчески доступная у Imerys International Ltd, UK) и 75% продуктов, описанных в примерах 5, 6 или 7. Суспензию перемешивали в течение 30 минут. Затем добавляли 0,06% (в расчете на сухую массу) полиакриламида (Polymix 1530, коммерчески доступный у BASF, Ludwigshafen, Germany) в качестве средства, повышающего удерживание наполнителя, и формовали листы с плотностью 52 г/м², используя листоотливной аппарат Rapid-Kothen. Каждый лист сушили в сушильной камере Rapid-Kothen. Содержание наполнителя в листах ручного отлива определяли, сжигая четвертую часть сухого листа в муфельной печи, нагретой до 570°C. Завершив сжигание, остаток переносили в эксикатор, где ему давали возможность охлаждаться. После достижения комнатной температуры измеряли массу остатка, и рассчитывали ее отношение к первоначально измеренной массе четвертой части сухого листа. Содержание наполнителя в примерах 6-8 составляло 41-42%.

Листы обрабатывали на каландре Voith до достижения PPS-шероховатости, составлявшей 0,95-1,05.

В качестве характеристик механических прочностных свойств листов бумаги ручного отлива использовали предел прочности при растяжении и внутреннюю связь волокон бумаги согласно ISO 1924-2 и SCAN-P80:98/TAPPI T541 соответственно после высушивания листов ручного отлива. Результаты исследования указанных механических прочностных свойств испытанной бумаги приведены в таблице 2.

Пример 5 (сравнительный)

Пигментные частицы, использованные в этом примере, являются коммерчески доступными у Омуа в виде продукта Hydrocarb НО-МЕ. Этот продукт имеет форму густой суспензии природного CaCO₃ с содержанием твердого вещества, составляющим 65,0% по массе.

Распределение частиц по размерам у этого минерального пигментного материала, исследованного на приборе Sedigraph 5120, было следующим: 85% по массе было менее 2 мкм, 60% по массе было менее 1 мкм и 20% по массе было менее 0,2 мкм.

Измеренный предел прочности на растяжение листов ручного отлива, изготовленных с пигментными частицами, полученными в этом примере, составлял 17 Н•м/г, а измеренная внутренняя связь волокон бумаги составляла 560 кПа.

Пример 6 (сравнительный)

В качестве минерального пигментного материала применяли природный CaCO_3 из Норвегии с тониной помола, соответствующей значению d_{50} , равному 42-48 мкм, а в качестве полимерного связующего применяли карбоксиметилцеллюлозу (СМС).
 5 Характеристическая вязкость карбоксиметилцеллюлозы (СМС) составляла 179 мл/г, а степень замещения составляла 1,2.

Изготовление карбоксиметилцеллюлозного (СМС) связующего

В 2460 мл воды растворяли 214 г коммерчески доступной СМС (от ACROS Organics) с $M_w=250000$ г/моль, степенью карбоксилирования 1,2 и характеристической вязкостью
 10 774 мл/г и перемешивали в течение 12 ч при комнатной температуре. Затем раствор нагревали до 80°C и по каплям добавляли 800 мкл 30%-ного по массе раствора H_2O_2 .
 Спустя 5 ч по каплям добавляли еще 60 мкл указанного раствора H_2O_2 . После этого, с интервалами в 1,5 ч, еще 2 раза добавляли по 60 мкл указанного раствора H_2O_2 . В
 15 конце всей процедуры раствор перемешивали в течение дополнительных 1,5 ч при 80°C.
 Полученное связующее на основе СМС имело характеристическую вязкость 179 мл/г и pH 7.

Густую суспензию с содержанием твердого вещества, составлявшим 60% по массе, получали, добавляя к суспензии минерального пигментного материала 2% по массе
 20 связующего на основе СМС, приготовленного в форме 9,9%-ного по массе раствора в воде.

Мокрый размол густой суспензии выполняли в водопроводной воде (15 градусов жесткости по немецкой шкале) в вертикальной атриторной мельнице (Dynomill[®],
 25 Bachofen, Switzerland) объемом 0,6 л в рециркуляционном режиме с гранулами силиката циркония диаметром 0,6-1,0 мм до достижения значения d_{50} , равного 0,8 мкм.

Распределение этого минерального пигментного материала по размерам частиц, исследованное на аппарате Sedigraph 5120, было следующим: 90% по массе было менее 2 мкм, 65% по массе было менее 1 мкм и 20% по массе было менее 0,2 мкм.

Измеренный предел прочности на растяжение листов ручного отлива, изготовленных
 30 с пигментными частицами, полученными в этом примере, составлял 23 Н•м/г, а измеренная внутренняя связь волокон бумаги составляла 610 кПа.

Пример 7 (по изобретению)

В качестве минерального пигментного материала применяли природный CaCO_3 из Норвегии с грубостью помола, соответствующей значению d_{50} , равному 42-48 мкм, а
 35 в качестве полимерного связующего применяли карбоксиметилцеллюлозу (коммерчески доступную у Sigma Aldrich, № 419273).

Характеристическая вязкость карбоксиметилцеллюлозы (СМС) составляла 327 мл/г, а степень замещения составляла 0,7.

Природный CaCO_3 применяли в виде отфильтрованного слоя, содержавшего 70,0% по массе твердых веществ. Из этого отфильтрованного слоя готовили густую суспензию,
 40 содержащую 50,0% по массе твердого вещества, добавляя 2,0% по массе 4,7%-ного раствора вышеуказанной карбоксиметилцеллюлозы.

Мокрый размол этой суспензии выполняли в водопроводной воде (15 градусов жесткости по немецкой шкале) в вертикальной атриторной мельнице (Dynomill[®],
 45 Bachofen, Switzerland) объемом 0,6 л в рециркуляционном режиме с гранулами силиката циркония диаметром 0,6-1,0 мм до достижения значения d_{50} , равного 0,6 мкм.

Распределение этого минерального пигментного материала по размерам частиц,

исследованное на аппарате Sedigraph 5120, было следующим: 95% по массе было менее 2 мкм, 75% по массе было менее 1 мкм и 13% по массе было менее 0,2 мкм.

Измеренный предел прочности на растяжение листов ручного отлива, изготовленных с пигментными частицами, полученными в этом примере, составлял 25 Н•м/г, а измеренная внутренняя связь волокон бумаги составляла 630 кПа.

Таблица 2 Механические прочностные свойства испытанных бумаг				
При- мер		Примечание: полимерное связующее (ха- рактеристическая вязкость; степень карбок- силирования)	Предел прочности на растя- жение (Н•м/г)	Внутренняя связь (кПа)
6	Сравнительный	Совместное размалывание с полиакрила- том	17	560
7	Сравнительный	Совместное размалывание с СМС (179 мл/ г; 1,2)	23	610
8	По изобретению	Совместное размалывание с СМС (327 мл/ г; 0,7)	25	630

Из результатов, приведенных в таблице 2, ясно видно, что самосвязывающиеся пигменты, полученные посредством способа согласно настоящему изобретению, демонстрируют улучшение способности связываться с другими поверхностями, подобными поверхности целлюлозных волокон. Об этом свидетельствует значение предела прочности при растяжении, полученное в восьмом примере по изобретению (25 Н•м/г), которое является более высоким, чем пределы прочности при растяжении в сравнительных примерах 6 (17 Н•м/г) и 7 (23 Н•м/г). В дополнение к этому внутренняя связь, измеренная в восьмом примере по изобретению (630 кПа), также является более высокой, чем внутренние связи в сравнительных примерах 6 (560 кПа) и 7 (610 кПа).

3. Эффективность размалывания

Следующие примеры предназначены для демонстрации эффективности размалывания в способе согласно настоящему изобретению.

Пример 8 (сравнительный)

В качестве минерального пигментного материала применяли природный CaCO_3 из Норвегии с тониной помола, соответствующей значению d_{50} , равному 42-48 мкм, а в качестве полимерного связующего применяли карбоксиметилцеллюлозу (коммерчески доступную у CP Kelco, Atlanta, USA, под торговым названием Finnfix 5). Характеристическая вязкость карбоксиметилцеллюлозы (СМС) составляла 118 мл/г, а степень замещения составляла 0,7.

Природный CaCO_3 применяли в виде отфильтрованного слоя, содержавшего 70,0% по массе твердых веществ. Из этого отфильтрованного слоя готовили густую суспензию, содержащую 50,0% по массе твердого вещества, добавляя 2,0% по массе 4,7%-ного раствора вышеуказанной карбоксиметилцеллюлозы.

Мокрый размол этой суспензии выполняли в водопроводной воде (15 градусов жесткости по немецкой шкале) в вертикальной атриторной мельнице (Dynomill[®], Bachofen, Switzerland) объемом 0,6 л в рециркуляционном режиме с гранулами силиката циркония диаметром 0,6-1,0 мм до достижения значения d_{50} , равного 0,6 мкм.

Рециркуляцию проводили шесть раз.

У частиц, полученных после шестикратного пропускания через мельницу, распределение по размерам, исследованное на аппарате Sedigraph 5120, было следующим: 97% по массе было менее 2 мкм, 68% по массе было менее 1 мкм, а значение d_{50} составляло 0,8 мкм.

Пример 9 (по изобретению)

В качестве минерального пигментного материала применяли природный CaCO_3 из Норвегии с тониной помола, соответствующей значению d_{50} , равному 42-48 мкм, а в качестве полимерного связующего применяли карбоксиметилцеллюлозу (коммерчески доступную у Sigma Aldrich, № 419273).

Характеристическая вязкость карбоксиметилцеллюлозы (СМС) составляла 327 мл/г, а степень замещения составляла 0,7.

Природный CaCO_3 применяли в виде отфильтрованного слоя, содержавшего 70,0% по массе твердых веществ. Из этого отфильтрованного слоя готовили густую суспензию, содержащую 50,0% по массе твердого вещества, добавляя 2,0% по массе 4,7%-ного раствора вышеуказанной карбоксиметилцеллюлозы.

Мокрый размол этой суспензии выполняли в водопроводной воде (15 градусов жесткости по немецкой шкале) в вертикальной атриторной мельнице (Dynomill[®], Bachofen, Switzerland) объемом 0,6 л в рециркуляционном режиме с гранулами силиката циркония диаметром 0,6-1,0 мм до достижения значения d_{50} , равного 0,6 мкм.

Рециркуляцию проводили шесть раз.

У частиц, полученных после шестикратного пропускания через мельницу, распределение по размерам, исследованное на аппарате Sedigraph 5120, было следующим: 98% по массе было менее 2 мкм, 87% по массе было менее 1 мкм, а значение d_{50} составляло 0,5 мкм.

Пример 10 (по изобретению)

В качестве минерального пигментного материала применяли природный CaCO_3 из Норвегии с тониной помола, соответствующей значению d_{50} , равному 42-48 мкм, а в качестве полимерного связующего применяли карбоксиметилцеллюлозу (коммерчески доступную у Sigma Aldrich, № 419311).

Характеристическая вязкость карбоксиметилцеллюлозы (СМС) составляла 460 мл/г, а степень замещения составляла 0,7.

Природный CaCO_3 применяли в виде отфильтрованного слоя, содержавшего 70,0% по массе твердых веществ. Из этого отфильтрованного слоя готовили густую суспензию, содержащую 45,0% по массе твердого вещества, добавляя 2,0% по массе 2,5%-ного раствора вышеуказанной карбоксиметилцеллюлозы.

Мокрый размол этой суспензии выполняли в водопроводной воде (15 градусов жесткости по немецкой шкале) в вертикальной атриторной мельнице (Dynomill[®], Bachofen, Switzerland) объемом 0,6 л в рециркуляционном режиме с гранулами силиката циркония диаметром 0,6-1,0 мм до достижения значения d_{50} , равного 0,6 мкм.

Рециркуляцию проводили шесть раз.

У частиц, полученных после шестикратного пропускания через мельницу, распределение по размерам, исследованное на аппарате Sedigraph 5120, было следующим: 99% по массе было менее 2 мкм, 85% по массе было менее 1 мкм, а значение d_{50} составляло 0,5 мкм.

Из результатов, полученных при этих испытаниях, ясно видно, что способ согласно настоящему изобретению предоставляет намного более высокую фракцию частиц, размер которых не превышает 1 мкм (конкретно 87% по массе и 85% по массе соответственно) по сравнению со сравнительным примером (68% по массе). Это также подтверждается значением d_{50} , равным 0,5 мкм, которое было определено в примерах по изобретению, в сравнении с $d_{50}=0,8$ мкм, найденным в сравнительном примере.

Формула изобретения

1. Способ получения самосвязывающихся пигментных частиц, включающий в себя следующие стадии:

а) предоставление водной суспензии минерального пигментного материала;
 б) предоставление по меньшей мере одного полимерного связующего, где указанное связующее содержит по меньшей мере один модифицированный полисахарид, имеющий степень карбоксилирования в диапазоне от 0,4 до 2,0 и характеристическую вязкость в диапазоне от >300 до 500 мл/г, представляющий собой карбоксиметилцеллюлозу;

с) смешивание связующего стадии б) с водной суспензией минерального пигментного материала стадии а) и регулирование содержания твердых веществ в полученной суспензии, так чтобы оно составляло от ≥ 45 до 95% по массе в расчете на общую массу суспензии;

д) размалывание водной суспензии минерального материала стадии с),
 причем на стадии с) указанное связующее добавляют к водной суспензии минерального пигмента в количестве от 0,1 до 10,0% по массе, в расчете на общую массу суспензии.

2. Способ по п. 1, где на стадии с) указанное связующее добавляют к водной суспензии минерального пигмента в количестве от 0,2 до 5% по массе, более предпочтительно, от 0,25 до 3,0% по массе, в расчете на общую массу суспензии.

3. Способ по любому одному из пп. 1, 2, где указанное связующее предоставляют в форме раствора или сухого материала, предпочтительно в форме водного раствора, имеющего концентрацию связующего от 0,5 до 50% по массе, предпочтительно от 1 до 40% по массе, более предпочтительно от 3 до 20% по массе и наиболее предпочтительно от 4 до 10% по массе в расчете на общую массу раствора.

4. Способ по любому одному из пп. 1, 2, где указанное связующее состоит, по меньшей мере, только из одного модифицированного полисахарида, предпочтительно карбоксиметилцеллюлозы.

5. Способ по любому одному из пп. 1, 2, где указанное связующее составляют из смеси двух или более типов модифицированного полисахарида, где по меньшей мере один из них имеет степень карбоксилирования в диапазоне от 0,4 до 2,0 и характеристическую вязкость в диапазоне от >300 до 500 мл/г.

6. Способ по любому одному из пп. 1, 2, где содержание твердых веществ в суспензии, полученной на стадии с), регулируют так, чтобы оно составляло от 45 до 80% по массе, предпочтительно от 45 до 60% по массе, более предпочтительно от 48 до 58% по массе и наиболее предпочтительно от 50 до 55% по массе в расчете на общую массу суспензии.

7. Способ по любому одному из пп. 1, 2, где карбоксильные группы указанного по меньшей мере одного модифицированного полисахарида, по меньшей мере, частично нейтрализуют, добавляя к водной суспензии минерального пигментного материала перед стадией размалывания d) или при ее проведении один или более поливалентных катионов, где указанные поливалентные катионы предпочтительно выбирают из Sr^{2+} , Ca^{2+} или Mg^{2+} , наиболее предпочтительно из Ca^{2+} , добавляемого в форме $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в суспензии и/или растворе.

8. Способ по любому одному из пп. 1, 2, где карбоксильные группы указанного по меньшей мере одного модифицированного полисахарида, по меньшей мере, частично нейтрализуют, добавляя к водной суспензии минерального пигментного материала перед стадией размалывания d) или при ее проведении один или более поливалентных

катионов, образованных *in situ* посредством добавления кислоты, предпочтительно H_3PO_4 , или кислотно-реакционно-способной соли, такой как Na_2HPO_4 , предпочтительно CaHPO_4 .

9. Способ по любому одному из пп. 1, 2, где карбоксильные группы указанного по меньшей мере одного модифицированного полисахарида, по меньшей мере, частично нейтрализуют, добавляя к водной суспензии минерального пигментного материала перед стадией размалывания d) или при ее проведении один или более одновалентных катионов, где указанные одновалентные катионы предпочтительно выбирают из Li^+ , Na^+ или K^+ .

10. Способ по любому одному из пп. 1, 2, где карбоксильные группы указанного по меньшей мере одного модифицированного полисахарида, по меньшей мере, частично нейтрализуют, добавляя к водной суспензии минерального пигментного материала перед стадией размалывания d) или при ее проведении комбинацию одного или более поливалентных катионов и одного или более одновалентных катионов, где указанные поливалентные катионы предпочтительно выбирают из Sr^{2+} , Ca^{2+} или Mg^{2+} , наиболее предпочтительно из Ca^{2+} , добавляемого в форме $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в суспензии и/или растворе, и где указанные одновалентные катионы предпочтительно выбирают из Li^+ , Na^+ или K^+ .

11. Способ по любому одному из пп. 1, 2, где стадию размалывания d) проводят до тех пор, пока фракция самосвязывающихся пигментных частиц, имеющих размер частиц менее 1 мкм, не составит более 5% по массе, предпочтительно более 20% по массе, более предпочтительно более 60% по массе, еще более предпочтительно более 75% по массе и наиболее предпочтительно более 85% по массе в расчете на общую массу пигментных частиц.

12. Способ по любому одному из пп. 1, 2, где перед стадиями c) и/или d) во время их проведения или после них добавляют диспергирующее средство.

13. Способ по любому одному из пп. 1, 2, где указанный минеральный пигментный материал выбирают из карбоната кальция, минералов, содержащих карбонат кальция, наполнителей на основе смешанных карбонатов и их смесей, и где указанные минералы, содержащие карбонат кальция, предпочтительно содержат доломит, а указанные наполнители на основе смешанных карбонатов предпочтительно выбирают из смешанных карбонатов, в которых кальций ассоциирован с магнием, смесей талька с карбонатом кальция, смесей карбоната кальция с каолином или смесей природного карбоната кальция с гидроксидом алюминия, слюдой или с синтетическими или натуральными волокнами или с совместными структурами минералов, предпочтительно с совместными структурами талька с карбонатом кальция или талька с диоксидом титана или карбоната кальция с диоксидом титана.

14. Способ по п. 13, где указанный карбонат кальция представляет собой размолотый природный карбонат кальция, осажденный карбонат кальция, модифицированный карбонат кальция или их смесь.

15. Способ по любому одному из пп. 1, 2, где степень карбоксилирования указанного по меньшей мере одного модифицированного полисахарида находится в диапазоне от 0,4 до 2,0, от 0,5 до 1,8, от 0,6 до 1,0 или от 0,7 до 0,9.

16. Способ по любому одному из пп. 1, 2, где характеристическая вязкость указанного по меньшей мере одного модифицированного полисахарида находится в диапазоне от >300 до 500 мл/г (предпочтительно от 320 до 450 мл/г и более предпочтительно от 330

до 350 мл/г).

17. Способ по любому одному из пп. 1, 2, где указанный по меньшей мере один модифицированный полисахарид имеет степень карбоксилирования не более 1 и характеристическую вязкость в диапазоне от >300 до 500 мл/г (предпочтительно от 320 до 450 мл/г и более предпочтительно от 330 до 350 мл/г).

18. Способ по любому одному из пп. 1, 2, где стадию размалывания d) проводят при температуре от 25 до 110°C, предпочтительно от 35 до 70°C.

19. Способ по любому одному из пп. 1, 2, где стадию размалывания d) проводят периодическим образом или непрерывно, предпочтительно непрерывно.

20. Суспензия самосвязывающихся пигментных частиц, полученная способом по любому одному из пп. 1-19.

21. Применение суспензии самосвязывающихся пигментных частиц по п. 20 для обработки бумаги и/или пластмасс, изготовления красок, обработки бетона и/или в сельском хозяйстве.

22. Применение по п. 21, где указанную суспензию самосвязывающихся пигментных частиц применяют в процессе, осуществляемом в мокрой части бумагоделательной машины, в областях применения, относящихся к сигаретной бумаге и/или покрытиям, или в качестве подложки при ротационной глубокой печати и/или офсетной, и/или цифровой печати.

23. Применение по п. 21, где указанную суспензию самосвязывающихся пигментных частиц применяют для уменьшения солнечного освещения и воздействия УФ-света на листья растений.