



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0124202
 (43) 공개일자 2016년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09C 1/02 (2006.01) *C01F 11/18* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C09C 1/021 (2013.01)
C01F 11/18 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-7025858
 (22) 출원일자(국제) 2015년02월12일
 심사청구일자 2016년09월20일
 (85) 번역문제출일자 2016년09월20일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/053000
 (87) 국제공개번호 WO 2015/124494
 국제공개일자 2015년08월27일
 (30) 우선권주장
 14156165.4 2014년02월21일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
움야 인터내셔널 아게
 스위스 체하-4665 오프트링엔 바슬러슈트라쎄 42
 (72) 발명자
렌취 사무엘
 스위스 체하-4663 아르부르크 부르그파르크 2
블롬 르네 빈젠즈
 스위스 체하-4915 세인트 우반 사기아커 3
게인 패트릭 에이 씨
 스위스 체하-4852 로트리스트 슈투덴베그 8
 (74) 대리인
김진희, 김태홍

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **미네랄 충전제 생성물의 제조 방법**

(57) 요약

미네랄 충전제 생성물의 제조 방법이 개시되며, 방법은 탄산칼슘 함유 재료를 특정 스티렌-무수말레인산 공중합체 및/또는 스티렌-무수말레인산 공중합체의 특정 유도체로부터 선택되는 적어도 1종의 분쇄제와 접촉시켜 얻어지는 혼합물에서 탄산칼슘 함유 재료를 건식 분쇄하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류

C01P 2002/88 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2004/62 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

미네랄 충전제 생성물의 제조 방법으로서,

- a) 탄산칼슘 함유 재료를 제공하는 단계;
- b) 1종 이상의 분쇄제를 제공하는 단계;
- c) 하나 이상의 분쇄 유닛에서
 - i) 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료를,
 - ii) 단계 b)에서 제공되는 1종 이상의 분쇄제와

접촉시켜 얻어지는 혼합물에서 탄산칼슘 함유 재료를 건식 분쇄하여 건식 분쇄된 미네랄 충전제를 얻는 단계;

- d) 단계 c)의 건식 분쇄된 미네랄 충전제를 분류하여 조립 분획과 미립 분획을 얻는 단계로서, 조립 분획은 제거되거나 건식 분쇄 단계 c)를 거치며 미립 분획은 미세 미네랄 충전제에 해당하는 것인 단계; 및
- e) 경우에 따라 단계 d)의 미세 미네랄 충전제를 건조하여 건조된 미네랄 충전제의 총 중량을 기준으로 1.0 중량% 미만의 총 수분 함량을 갖는 건조된 미네랄 충전제를 얻는 단계를 포함하고;

단계 c)의 혼합물 중 총 수분 함량이 상기 혼합물의 총 중량을 기준으로 10.0 중량% 이하이며;

단계 b)에서 제공되는 1종 이상의 분쇄제의 양이 BET 질소법에 의해 측정되는 탄산칼슘 함유 재료의 비표면적을 기준으로 0.05 내지 150 mg/m^2 범위이고;

단계 c)에서의 온도가 65°C 내지 200°C 범위이며;

1종 이상의 분쇄제는 스티렌-무수말레인산 공중합체 및 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체로 이루어진 군에서 선택되고, 1:2 내지 15:1의 단량체 단위 비율 (스티렌 단위 : 무수말레인산 단위, S:MA) 및 500 내지 40,000 g/mol 의 분자량 M_w 를 갖는 것인 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료는 천연 탄산칼슘 공급원들로부터 선택되고 바람직하게는 대리석, 석회석, 백악, 백운석, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것인 제조 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 b)에서 제공되는 상기 1종 이상의 분쇄제의 양이 BET 질소법으로 측정되는 탄산칼슘 함유 재료의 비표면적을 기준으로 0.1 내지 100.0 mg/m^2 , 바람직하게는 0.2 내지 75.0 mg/m^2 , 및 더 바람직하게는 0.2 내지 50.0 mg/m^2 범위인 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 제공되는 1종 이상의 분쇄제는 1:1 내지 5:1, 바람직하게는 1:1 내지 4:1, 및 더 바람직하게는 1:1 내지 3:1의 단량체 단위 비율(S:MA)을 갖는 것인 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 제공되는 1종 이상의 분쇄제는 2,000 내지 30,000 g/mol 및 바람직하게는 3,000 내지 25,000 g/mol 의 분자량 M_w 를 갖는 것인 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 제공되는 1종 이상의 분쇄제는 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 이미늄, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 양이온으로 부분 또는 완전 중화되는 것인 제

조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)의 혼합물 중 총 수분 함량이 상기 혼합물의 총 중량을 기준으로 5.0 중량% 이하, 바람직하게는 2.0 중량% 이하, 및 더 바람직하게는 1.0 중량% 이하인 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서의 온도가 70℃ 내지 180℃, 바람직하게는 75℃ 내지 160℃, 및 더 바람직하게는 80℃ 내지 150℃ 범위인 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)의 미세 미네랄 충전제는 0.4 내지 40.0 μm, 바람직하게는 0.6 내지 20.0 μm, 및 더 바람직하게는 0.7 내지 10.0 μm 범위의 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 를 갖는 것인 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)의 미세 미네랄 충전제 및/또는 단계 e)의 건조된 미네랄 충전제를 소수성화제로 처리하여 표면의 적어도 일부 상에 처리층을 갖는 표면 처리된 생성물을 얻는 추가 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 얻어질 수 있는 미네랄 충전제 생성물.

청구항 12

제10항에 따른 방법에 의해 얻어질 수 있는 미네랄 충전제 생성물로서, 상기 생성물이 0.9 mg/g 이하, 바람직하게는 0.8 mg/g 이하, 더 바람직하게는 0.7 mg/g 이하, 및 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.6 mg/g의 수분 흡수 민감성(moisture pick up susceptibility)을 갖는 것인 미네랄 충전제 생성물.

청구항 13

제11항 또는 제12항에 있어서, 상기 생성물은 200℃ 이상, 바람직하게는 230℃ 이상, 및 더 바람직하게는 250℃ 이상의 휘발물질 발생 온도를 갖는 것인 미네랄 충전제 생성물.

청구항 14

중합체 조성물에서, 제지, 페이퍼 코팅, 농업 분야, 페인트, 접착제, 실런트, 건축 분야, 및/또는 화장품 분야에서 제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 미네랄 충전제 생성물의 용도로서, 바람직하게는 상기 미네랄 충전제 생성물이 중합체 조성물에서 사용되는 것인 용도.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 중합체 조성물은

- a) 1종 이상의 중합체 수지; 및
- b) 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 90.0 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 85.0 중량%, 및 더 바람직하게는 2.0 내지 45.0 중량%의 제11항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 미네랄 충전제 생성물을 포함하는 것인 용도.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 다수의 응용분야에서, 예를 들면 중합체 조성물에서, 제지, 페이퍼 코팅, 농업 분야, 페인트,

[0001]

접착제, 실런트, 건축 분야, 또는 화장품 분야에서 사용될 수 있는 미네랄 충전제 생성물에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 잘 알려진 미네랄 충전제는 예를 들어, 천연 분쇄 탄산칼슘(GCC) 및 침강성 탄산칼슘(PCC)을 포함한다.
- [0003] GCC의 제조를 위해, 분쇄 공정에서 중합체 예컨대 폴리알킬렌 글리콜 또는 부분 또는 완전 중화된 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 이들의 유도체 및 이들의 염에 기초한 중합체를 분쇄 조제 및 분산제로서 사용하여 수성 미네랄 현탁액을 제공하는 것이 매우 일반화되어 있다.
- [0004] EP 2 029 677에서, 카보네이트 광석을 함유하는 재료를 건식 분쇄하는 공정이 기재되어 있으며, 상기 공정은 적어도 하나의 분쇄 유닛에서 적어도 하나의 폴리알킬렌 글리콜 중합체의 존재하에 분쇄 유닛 내의 수분 양이 상기 분쇄 유닛 내의 건조 재료를 기준으로 10 중량% 미만이도록 하는 방식으로 상기 재료를 건식 분쇄하는 단계를 포함한다. 이 공정은 선택적인 분류 단계를 더 포함할 수 있으며, 분쇄 단계와 후자의 분류 단계 둘다 건식 분쇄 단계에서 및/또는 분류 단계에서 얻어지는 재료의 전부 또는 일부를 사용하여 반복적으로 수행될 수 있다.
- [0005] EP 2 132 268은 적어도 하나의 탄산칼슘을 포함하는 하나 이상의 미네랄 재료의 건식 분쇄 방법을 제공한다. 이 방법은 적어도 하나의 파쇄 유닛에서 미네랄 재료(들)를 파쇄하는 단계, 파쇄된 재료를 적어도 하나의 분쇄 유닛에서 적어도 하나의 폴리알킬렌 옥시드를 함유하는 뿔모양 친수성 중합체의 존재하에 건식 분쇄하는 단계를 포함하며, 분쇄 유닛 내의 액체의 양이 상기 파쇄 유닛에서 파쇄된 건조 재료를 기준으로 15 중량% 미만이다. 이 공정은 선택적인 분류 단계를 더 포함할 수 있으며, 분쇄 단계 및 후자의 분류 단계 둘다 건식 분쇄 단계에서 및/또는 분류 단계에서 얻어지는 재료의 전부 또는 일부를 사용하여 반복적으로 수행될 수 있다.
- [0006] WO 2011/077232는 건식 분쇄 동안 수성 조성물에서 상기 미네랄 재료의 자가-분산 성질을 개선하기 위한 작용제(agent)로서 글리세롤 및/또는 폴리글리세롤을 함유하는 제제의 용도에 관한 것이다. 이에 최종 조성물의 점도는 시간이 지나면서 감소되고 안정하게 유지된다. 또한, 분산 단계 동안 형성되는 폼(foam)의 양이 감소된다.
- [0007] 입자상(particulate) 미네랄 재료 및 특히 탄산칼슘 함유 미네랄 충전제의 적용가능성을, 예를 들어, 이러한 재료를 고급 지방족 카르복실산(일부 경우에, 지방산으로도 지칭될 수 있음), 및 지방족 카르복실산 염으로 처리함으로써 개선하고자 하는 시도가 또한 있어왔다. 예를 들면, WO 00/20336은 경우에 따라 하나 또는 몇가지 이상의 지방산 또는 하나 또는 몇가지 이상의 염, 또는 이들의 혼합물로 처리될 수 있고, 중합체 조성물을 위한 리올로지 조절제로서 사용되는 초미세 천연 탄산칼슘에 관한 것이다.
- [0008] 게다가, US 4,407,986은 침강성 탄산칼슘을 결정성 폴리프로필렌과 반죽할 때 윤활제 첨가제의 첨가를 제한하기 위해 및 그러한 폴리프로필렌의 충격 강도를 제한하는 탄산칼슘 응집체의 형성을 피하기 위해 고급 지방족 산 및 이들의 금속 염을 포함할 수 있는 분산제로 표면 처리되는 침강성 탄산칼슘에 관한 것이다.
- [0009] 개선된 리올로지 및 접착 성질을 가진 폴리비닐 클로라이드에 기초한 모터 비히클용 비-새깅(non-sagging) 언더시일 조성물에 관한 EP 0 325 114에서는, 12-히드록시스테아르산의 암모늄 염과 지방산의 혼합물(중량비 1:1)이 미네랄 충전제를 처리하는데 사용된다.
- [0010] 게다가, 입자상 미네랄 재료는 또한 상기 미네랄 재료의 표면을 소수화하기 위해 다른 표면 처리제, 예컨대 실란, 실록산, 포스페이이트, 포스포네이트, 옥살레이트, 숙시네이트, 플루오라이드, 천연 또는 합성 중합체, 또는 이들의 혼합물로 처리될 수 있다.
- [0011] 그러나, 다수의 경우에, 앞서 언급된 분쇄제 및 분산제의 사용에 의한 탄산칼슘 함유 미네랄 충전제 생성물의 제조는 불량한 품질을 야기한다. 예를 들면, 분쇄제의 사용이 종종 결과적인 미네랄 충전제 생성물의 높은 수분 흡수 민감성을 초래한다. 높은 수분 흡수 민감성을 가진 입자상 탄산칼슘 함유 재료는 또한 중합체 조성물에서 충전제로서 사용될 때 불리할 수 있다. 예를 들면, 이러한 재료는 저장, 수송, 및/또는 프로세싱 동안 수분을 흡수할 수 있으며, 이는 결국 용융 압출 공정에서 생성되는 중합체 조성물에 보이드의 형성을 야기할 수 있다.
- [0012] 습식 분쇄 공정에 관한 것이긴 하지만, EP 0 998 522는 분산제의 부재하에 또는 단지 서브-효율적 양의 존재하에 분쇄되고, 이후 건조되어 중합체 생성물에서 충전제로서 사용되는 현탁물을 개시한다. 일반적으로, 선행 기술은 중합체 생성물에서 충전제로서 사용을 위해 의도된다면 탄산칼슘의 건식 또는 습식 분쇄를 위해 어떠한 분산제도 분쇄제도 사용하지 않을 것을 교시한다.
- [0013] 상기의 관점에서, 전문가들은 양적인 감소없이 플라스틱, 예컨대 폴리올레핀에 적용하기 위한 건식 분쇄된 충전

제의 효율적 생성의 문제에 여전히 직면하게 된다. 여전히 오늘날, 건식 분쇄 공정은 여러 단점을 갖는다. 예를 들면, 분쇄제 및 분산제의 부재가 낮은 처리량 및 낮은 분쇄 효율을 야기하고, 이는 결국 에너지 소비에 있어 전반적인 상승을 초래한다.

[0014] 앞서 언급된 기술적 단점들 중 하나 이상을 감소시키거나 피할 수 있는 미네랄 충전제 생성물 및 이들의 제조 방법에 대한 필요성이 여전히 존재한다.

발명의 내용

[0015] 이에, 본 발명의 일 목적은 높은 처리량 및 높은 분쇄 효율 하에 수행될 수 있는 미네랄 충전제 생성물의 제조 방법을 제공하는데 있다. 또 다른 목적은 또한 비교적 낮은 수분 흡수 민감성을 가진 미네랄 충전제 생성물의 제공을 위한 보다 효율적인 공정의 제공에서 확인될 수 있다.

[0016] 상기 및 다른 문제들 중 하나 이상이 본원에서 독립 청구항들에서 정의된 주제에 의해 해결되어진다.

[0017] 본 발명의 제1 양태는 미네랄 충전제 생성물의 제조 공정에 관한 것으로, 상기 공정은

[0018] a) 탄산칼슘 함유 재료를 제공하는 단계;

[0019] b) 적어도 1종의 분쇄제를 제공하는 단계;

[0020] c) 적어도 하나의 분쇄 유닛에서

[0021] i) 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료를,

[0022] ii) 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제와

[0023] 접촉시켜 얻어지는 혼합물에서 탄산칼슘 함유 재료를 건식 분쇄하여 건식 분쇄된 미네랄 충전제를 얻는 단계;

[0024] d) 단계 c)의 건식 분쇄된 미네랄 충전제를 분류하여 조립 분획(coarse fraction)과 미립 분획(fine fraction)을 얻는 단계로서, 조립 분획은 제거되거나 건식 분쇄 단계 c)를 거치며 미립 분획은 미세 미네랄 충전제에 해당하는 것인 단계; 및

[0025] e) 경우에 따라 단계 d)의 미세 미네랄 충전제를 건조하여 건조된 미네랄 충전제의 총 중량을 기준으로 1.0 중량% 미만의 총 수분 함량을 갖는 건조된 미네랄 충전제를 얻는 단계를 포함하고;

[0026] 단계 c)의 혼합물 중 총 수분 함량이 상기 혼합물의 총 중량을 기준으로 10.0 중량% 이하이며;

[0027] 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제의 양이 BET 질소법에 의해 측정되는 탄산칼슘 함유 재료의 비표면적을 기준으로 0.05 내지 150 mg/m² 범위이고;

[0028] 단계 c)에서의 온도가 65°C 내지 200°C 범위이며;

[0029] 적어도 1종의 분쇄제는 스티렌-무수말레인산 공중합체 및 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체로 이루어진 군에서 선택되고, 1:2 내지 15:1의 단량체 단위 비율 (스티렌 단위 : 무수말레인산 단위, S:MA) 및 500 내지 40,000 g/mol의 분자량 M_w를 갖는다.

[0030] 본 발명의 공정에 따르면, 미네랄 충전제 생성물은 건식 분쇄 공정에서 탄산칼슘 함유 재료, 예를 들면 대리석, 석회석, 백악, 백운석, 등으로부터 제조될 수 있다. 본 발명은 통상적인 작용제, 예컨대 모노- 또는 폴리알킬렌 글리콜 또는 폴리아크릴레이트 대신에 스티렌-무수말레인산 공중합체 및 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체의 군에서 선택되는 적어도 1종의 분쇄제를 사용한다. 이를 위해, 탄산칼슘 함유 재료가 제공되고 분쇄 유닛(예를 들어, 볼밀)에서 65°C 내지 200°C 범위의 승온에서 건식 분쇄 단계를 거치게 된다. 분쇄제는 분쇄 단계 이전에 또는 건식 분쇄 동안 상기 탄산칼슘 함유 재료와 접촉될 수 있다. 분쇄제의 첨가 시 및 분쇄 단계 동안, 건식 분쇄된 미네랄 충전제의 표면의 적어도 일부 상에 층이 형성될 수 있다. 상기 층은 스티렌-무수말레인산 공중합체 또는 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체를 포함할 수 있다. 이는 또한 상기 분쇄제(들)와, 예를 들면, 탄산칼슘 함유 재료의 반응의 결과일 수 있는 분쇄제(들)의 상응하는 반응 생성물을 포함할 수 있다. 전형적으로, 상기 반응 생성물은 분쇄제(들)와 탄산칼슘 함유 재료의 표면과의 반응으로 인한 반응 생성물이다. 분쇄 단계 이후에, 건식 분쇄된 미네랄 충전제는 분류 단계를 거친다. 상기 분류 단계에서, 건식 분쇄된 미네랄 충전제는 조립 분획과 미립 분획으로 나뉜다. 미립 분획은 경우에 따라, 1.0 중량% 미만의 수분 함량을 가진 건조된 미네랄 충전제를 얻기 위해 수분(즉, 물)의 적어도 일부를 제거하는 건조 단계를 거칠 수 있는 최종 생성물에 해당하는 반면에, 조립 분획은 제거될 수 있거나 또는 건식 분쇄 단계 c)를 다시 거침으로

써 재순환될 수 있다. 최적의 분쇄 효율 및 수득가능한 미네랄 충전제 생성물의 최적의 품질을 달성하기 위해, 적어도 1종의 분쇄제는 단량체 단위 비율(스티렌 단위 : 무수말레인산 단위, S:MA)이 1:2 내지 15:1이고 분자량 M_w 가 500 내지 40,000 g/mol이다.

- [0031] 본 발명의 또 다른 양태는 미네랄 충전제 생성물에 관한 것이다. 상기 생성물은 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어질 수 있다.
- [0032] 본 발명의 그 밖의 또 다른 양태는 중합체 조성물에서, 제지, 페이퍼 코팅, 농업 분야, 페인트, 접착제, 실런트, 건축 분야, 및/또는 화장품 분야에서 본 발명의 미네랄 충전제 생성물의 용도에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명에 따른 공정의 유리한 실시양태들 및 본 발명에 따른 공정에 의해 얻어질 수 있는 미네랄 충전제 생성물의 실시양태들이 상응하는 종속 청구항들에서 정의되고 있다.
- [0034] 일 실시양태에 따르면, 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료는 천연 탄산칼슘 공급원들로부터 선택되고 바람직하게는 대리석, 석회석, 백악, 백운석, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0035] 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 b)에서 제공되는 상기 적어도 1종의 분쇄제의 양은 탄산칼슘 함유 재료의 건조 중량을 기준으로 0.01 내지 10.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 5.0 중량%, 더 바람직하게는 0.1 내지 3.0 중량%, 및 가장 바람직하게는 0.15 내지 2.0 중량% 범위이다.
- [0036] 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제는 단량체 단위 비율(S:MA)이 1:1 내지 5:1, 바람직하게는 1:1 내지 4:1, 및 더 바람직하게는 1:1 내지 3:1 이다.
- [0037] 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제는 분자량 M_w 가 2,000 내지 30,000 g/mol 및 바람직하게는 3,000 내지 25,000 g/mol이다.
- [0038] 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제는 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 이미늄, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 양이온으로 부분적으로 또는 완전히 중화된다.
- [0039] 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 c)의 혼합물 중 총 수분 함량은 상기 혼합물의 총 중량을 기준으로 5.0 중량% 이하이고, 바람직하게는 2.0 중량% 이하이며, 더 바람직하게는 1.0 중량% 이하이다.
- [0040] 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 c)의 온도는 70°C 내지 180°C, 바람직하게는 75°C 내지 160°C, 및 더 바람직하게는 80°C 내지 150°C 범위이다.
- [0041] 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 d)의 미세 미네랄 충전제는 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 이 0.4 내지 40.0 μm , 바람직하게는 0.6 내지 20.0 μm , 및 더 바람직하게는 0.7 내지 10.0 μm 범위이다.
- [0042] 또 다른 실시양태에 따르면, 본 공정은 단계 d)의 미세 미네랄 충전제 및/또는 단계 e)의 건조된 미네랄 충전제를 소수성화제로 처리하여 표면 처리된 생성물의 표면의 적어도 일부 상에 처리층을 갖는 표면 처리된 생성물을 얻는 추가 단계를 포함한다.
- [0043] 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 d)의 미세 미네랄 충전제 및/또는 단계 e)의 건조된 미네랄 충전제를 처리한 후 얻어질 수 있는 생성물은 수분 흡수 민감성이 0.9 mg/g 이하이고, 바람직하게는 0.8 mg/g 이하이며, 더 바람직하게는 0.7 mg/g 이하이고, 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.6 mg/g 이다.
- [0044] 또 다른 실시양태에 따르면, 상기 생성물은 휘발물질 발생 온도가 200°C 이상이고, 바람직하게는 230°C 이상이며, 더 바람직하게는 250°C 이상이다.
- [0045] 또 다른 실시양태에 따르면, 미네랄 충전제 생성물은 중합체 조성물에서 사용되며, 상기 중합체 조성물은 하기를 포함한다:
- [0046] a) 적어도 하나의 중합체 수지; 및
- [0047] b) 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로, 0.1 내지 90.0 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 85.0 중량%, 및 더 바람직하게는 2.0 내지 45.0 중량%의 본 발명에 따른 공정에 의해 얻어질 수 있는 미네랄 충전제 생성물.
- [0048] 본 발명의 목적을 위해, 하기 용어들은 하기의 의미를 가지는 것으로 이해되어야 한다:
- [0049] 용어 "충전제"는 본 발명의 취지에서, 예를 들어 보다 값비싼 재료의 소비를 감소시키거나 최종 생성물의 재료 또는 기계적 성질을 개선하기 위해 중합체, 엘라스토퍼, 페인트, 또는 접착제와 같은 재료에 첨가될 수 있는 물

질을 지칭한다. 당업자는 각 분야에서 사용되는 충전제, 전형적으로 미네랄 충전제를 익히 잘 숙지하고 있다.

- [0050] 용어 "건식 분쇄된" 또는 "건식 분쇄(하는)"는 본 발명의 취지에서, 분쇄기(밀)를 사용함에 의한 (예를 들어, 볼밀에 의한) 고체 재료의 분쇄를 지칭하며, 분쇄될 상기 재료는 상기 재료의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이하의 총 수분 함량을 갖는다.
- [0051] 본원에서 사용되는 용어 "조립" 및 "미립"은 입자상 재료의 두 분획의 서로에 대한 상대적인 입자 크기를 설명하며, 이에, 고유 입자 크기 또는 크기 범위를 의미하지 않는다. 달리 언급한 바가 없다면, 두 용어는 상대적 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 를 지칭한다. 이러한 관점에서, 용어 "미립 분획"은 상기 분획의 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 이 상응하는 "조립 분획"의 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 보다 더 작다는 것을 나타낸다.
- [0052] 달리 명시된 바가 없다면, 용어 "건조(하는)"는 120°C에서 얻어지는 "건조된" 재료가 일정한 중량에 도달하도록 건조될 재료로부터 물의 적어도 일부가 제거되는 공정을 지칭한다. 또한, "건조된" 재료는 이의 총 수분 함량에 의해 추가로 정의될 수 있으며, 달리 명시된 바가 없다면, 건조된 재료의 총 중량을 기준으로 1.0 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 더 바람직하게는 0.2 중량% 이하, 및 가장 바람직하게는 0.03 내지 0.07 중량% 이다.
- [0053] 재료의 "총 수분 함량"은 220°C로 가열시 샘플로부터 탈착될 수 있는 수분(즉, 물)의 백분율을 지칭한다.
- [0054] "천연 탄산칼슘 공급원"은 탄산칼슘을 포함하는 임의의 천연 재료일 수 있다. 이러한 재료는 예를 들면, 대리석, 석회석, 백악, 백운석, 등을 포함한다.
- [0055] 재료의 "수분 흡수 민감성(moisture pick up susceptibility)"은 정해진 습한 분위기에 노출시 특정 시간 내에 상기 재료의 표면 상에 흡수되는 수분의 양을 지칭하며 mg/g으로 표시된다. 재료의 "정규화된 수분 흡수 민감성"은 정해진 습한 분위기에 노출시 특정 시간 내에 상기 재료의 표면 상에 흡수되는 수분의 양을 지칭하며 mg/m²로 표시된다.
- [0056] 용어 "휘발물질 발생 온도(volatile onset temperature)"는 본 출원의 취지에서, 온도(x-축)의 함수로서 잔존 시료의 질량(y-축)을 작도하는 열중량분석(TGA) 곡선 상에서 관찰되는, - 본 공정의 결과로서 도입되는 휘발성 물질을 포함하는 - 휘발성 물질이 발생하기 시작하는 온도를 지칭하며, 이러한 곡선의 제작 및 해석은 이하의 실험 파트에서 제시된다.
- [0057] 본 출원 전반에 걸쳐, 입자상 재료의 분획의 입자 크기는 이의 입자 크기 분포에 의해 기술된다. 값 d_x 는 x 중량%의 입자가 d_x 미만의 직경을 갖는 것과 관련한 직경을 나타낸다. 이는, 예를 들면, d_{98} 값("탑컷(topcut)"이라고도 함)이 한 분획의 모든 입자들 중 98 중량%가 정해진 값보다 더 작은 입자 크기임을 의미한다. 이에, d_{50} 값은 모든 입자들 중 50 중량%가 정해진 입자 크기보다 더 작은 "중량 중앙 입자 크기"이다.
- [0058] 달리 언급한 바가 없다면, 본원에서 사용되는 중합체의 "분자량" 또는 " M_w "는 이하에 기재되는 방법에 따라 측정되는 중량 평균 분자량을 지칭한다.
- [0059] 단수형 명사를 지칭할 때 부정관사 또는 정관사, 예를 들어, "a", "an" 또는 "the"가 사용되는 경우, 특별히 다르게 언급하지 않는 한, 이들은 그 명사의 복수형을 포함한다.
- [0060] 본 상세한 설명 및 특허청구범위에서 "포함하는"이라는 용어가 사용되는 경우, 이는 다른 요소들을 배제하지 않는다. 본 발명의 목적상, "로 이루어지는"이라는 용어는 "포함하는"이라는 용어의 바람직한 실시양태인 것으로 간주된다. 이하에서 하나의 그룹이 적어도 특정 개수의 실시양태를 포함하는 것으로 정의되는 경우, 이는 바람직하게는 이들 실시양태만으로 이루어진 그룹도 개시하는 것으로 이해해야 한다.
- [0061] "언어될 수 있는" 또는 "정의(규정)가능한" 및 "언어진" 또는 "정의(규정)된"과 같은 용어들은 상호교환적으로 사용된다. 이는 문맥상 명백하게 달리 지시하는 바가 없는 한, 예를 들어 "언어진"이라는 용어는 예컨대, "언어진"이라는 용어 앞의 단계들의 순서에 의하여 실시양태가 언어져야만 하는 것을 의미하는 것은 아니지만, 이러한 제한적인 이해는 바람직한 실시양태로서 "언어진" 또는 "정의(규정)된"이라는 용어에 항상 포함되어진다.
- [0062] 본 발명의 공정에 따르면, 미네랄 충전제 생성물은 탄산칼슘 함유 재료로부터 제조될 수 있다. 상기 공정은 스티렌-무수말레인산 공중합체 및 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체로부터 선택되는 적어도 1종의 분쇄제의 존재하에 수행되는 건식 분쇄 단계를 포함한다. 건식 분쇄 동안 상기 적어도 1종의 분쇄제의 존재는 건식 분쇄된 미네랄 충전제의 표면의 적어도 일부 상에 층을 제공할 수 있는 건식 분쇄된 미네랄 충전제를 유도하고, 상

기 층은 상기 적어도 1종의 분쇄제를 포함할 수 있다. 본원의 이하에서 보다 상세히 논의되는 바와 같이, 건식 분쇄 단계 동안 상기 적어도 1종의 분쇄제의 존재는 또한 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료의 단계 b)에서 제공되는 상기 적어도 1종의 분쇄제와의 반응으로 인한 반응 생성물의 형성을 유도할 수 있다. 상기 반응 생성물은 또한 건식 분쇄된 미네랄 충전제의 표면의 적어도 일부 상에 존재하는 층의 일부를 형성할 수 있다.

[0063] 본 발명자들은 놀랍게도, 본 발명에 따른 공정에 의해 얻어질 수 있는 미네랄 충전제 생성물이 다수의 이점을 제공하는 것을 밝혀내었다. 예를 들면, 적어도 하나의 스티렌-무수말레인산 공중합체 및/또는 스티렌-무수말레인산 공중합체의 적어도 하나의 유도체가 통상적인 분쇄제 및 분산제, 예컨대 모노- 또는 폴리알킬렌 글리콜 또는 폴리아크릴레이트에 대한 대체물로서 사용될 수 있다.

[0064] 선행 기술과 관련해서 앞서 기재된 문제들은 유효량의 특정 스티렌-무수말레인산 공중합체 또는 이의 유도체를 사용하여 본 발명에 따른 공정에 의해 해결될 수 있다. 본원에 기재된 바와 같은 분쇄제의 사용은 보다 높은 분쇄 능력 및 보다 높은 처리량에 이를 수 있다. 결국, 동일한 생산 능력을 위해 보다 낮은 투자 및 보다 작은 플랜트 풋프린트가 요구된다.

[0065] 이하에서는, 미네랄 충전제 생성물의 제조를 위한 본 발명에 따른 공정의 바람직한 실시양태들이 보다 상세히 논의될 것이다. 이러한 상세내역 및 실시양태들은 또한 미네랄 충전제 생성물 자체뿐만 아니라 개시된 적용분야들 중 임의의 적용분야에서 상기 생성물의 사용에 적용되는 것으로 이해될 수 있다.

[0066] 공정 단계 a)

[0067] 본 발명에 따른 공정의 단계 a)에 따르면, 탄산칼슘 함유 재료가 제공된다. 일반적으로, 상기 탄산칼슘 함유 재료는 임의의 탄산칼슘 공급원일 수 있고 천연 또는 합성 기원의 것일 수 있다.

[0068] 본 발명에 따른 공정의 일부 실시양태들에서, 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료는 바람직하게는 상기 탄산칼슘 함유 재료의 총 중량을 기준으로 50 내지 98 중량%의 탄산칼슘을 함유하는, 천연 탄산칼슘 공급원들로부터 선택된다.

[0069] 일 실시양태에 따르면, 탄산칼슘 함유 재료는 상기 탄산칼슘 함유 재료의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%, 바람직하게는 적어도 70 중량%, 더 바람직하게는 적어도 80 중량%, 더욱 더 바람직하게는 적어도 90 중량%, 및 가장 바람직하게는 90 내지 98 중량%의 탄산칼슘을 함유한다.

[0070] 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료는 대리석, 석회석, 백악, 백운석, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

[0071] 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료는 대리석, 석회석, 백악, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

[0072] 탄산칼슘이 합성 기원인 경우, 탄산칼슘 함유 재료는 침강성 탄산칼슘(PCC)일 수 있다. PCC는 본 발명의 취지에서, 일반적으로 수성 환경에서 이산화탄소와 수산화칼슘(수화된 석회)의 반응에 이은 침전에 의해 또는 물에서 칼슘 및 카보네이트 공급원의 침전에 의해 얻어지는, 합성된 재료이다. 부가적으로, 침강성 탄산칼슘은 또한 예를 들면, 수성 환경에서 칼슘 및 카보네이트 염, 염화칼슘 및 탄산나트륨을 도입하여 얻은 생성물일 수 있다. PCC는 바테라이트성(vaterite), 칼사이트성(calcite) 또는 아라고나이트성(aragonite)일 수 있다. PCC는, 예를 들어, EP 2 447 213, EP 2 524 898, EP 2 371 766, 또는 공개되지 않은 유럽특허출원 제12 164 041.1호에 기술되어 있다.

[0073] 적절하게는, 단계 a)의 탄산칼슘 함유 재료는 입자상 형태의 고체 재료로서 제공된다. 이와 관련해서, 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료는 상기 재료가 건식 분쇄 단계를 거치도록 하는 임의의 입자 크기 분포를 가질 수 있다. 따라서, 탄산칼슘 함유 재료는 예를 들면, 파쇄된 형태 또는 기분쇄된 형태의, 분쇄된 재료로서 제공될 수 있다.

[0074] 일 실시양태에 따르면, 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료는 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 이 5.0 내지 600.0 μm 및 바람직하게는 50.0 내지 300.0 μm 범위이다.

[0075] 공정 단계 b)

[0076] 본 발명에 따른 공정의 단계 b)에 따르면, 적어도 1종의 분쇄제가 제공된다. "분쇄제"는 본 발명의 취지에서, 분쇄 성능을 향상시키기 위해 분쇄 단계(예를 들어, 건식 분쇄) 이전 및/또는 도중에 첨가될 수 있는 임의의 화

합물일 수 있다.

- [0077] 본 발명자들은 놀랍게도, 스티렌-무수말레인산 공중합체 및 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 분쇄체로서, 상기 분쇄체가 1:2 내지 15:1의 단량체 단위 비율(스티렌 단위 : 무수말레인산 단위, S:MA) 및 500 내지 40,000 g/mol의 분자량 M_w 를 갖는 분쇄체를 사용하는 것이 특히 유리한 것을 밝혀내었다.
- [0078] 본 발명의 목적상, 스티렌-무수말레인산 공중합체(SMA)는 중합체 사슬의 "단량체 단위 비율"에 의해, 즉 스티렌 단위(들) 대 무수말레인산(MA) 단위의 단량체 단위 비율(S:MA)에 의해 정의될 수 있다.
- [0079] 달리 지시되지 않은 한, 비율(S:MA)은 마찬가지로 하기의 단량체 단위 비율을 정의하는데 사용된다:
- [0080] - 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체(SMA 유도체);
- [0081] - 스티렌-무수말레인산 공중합체의 반응 생성물 (SMA의 반응 생성물); 및
- [0082] - 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체의 반응 생성물 (SMA 유도체의 반응 생성물).
- [0083] 상기 반응 생성물은 전형적으로 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료와 단계 b)에서 제공되는 상기 적어도 1종의 분쇄체의 반응으로부터 나온다.
- [0084] 이하의 실시양태들로부터 보다 명백히 설명될 것이지만, 단량체 단위 비율(S:MA)은 이에 따라 한편으로는 스티렌 단위, 개질된 스티렌 단위(SMA 유도체에 존재) 및 둘다의 반응 생성물을 포함하며, 다른 한편으로는 무수말레인산 단위, 개질된 무수말레인산 단위(SMA 유도체에 존재) 및 둘다의 반응 생성물을 포함한다.
- [0085] 스티렌-무수말레인산 공중합체는 본 발명의 취지에서, 스티렌과 무수말레인산을 공중합시켜 얻어질 수 있는 임의의 중합체, 예를 들어, 선형 또는 분지형 랜덤 공중합체, 선형 또는 분지형 블록 공중합체, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0086] 따라서, 일 실시양태에 따르면, 적어도 1종의 분쇄체는 버진(virgin) 스티렌-무수말레인산 공중합체, 즉 개질되지 않은 스티렌-무수말레인산 공중합체(당업계에서는 SMA 또는 SMA_{nh}로도 지칭됨)로부터 선택된다.
- [0087] 바람직한 실시양태에 따르면, 적어도 1종의 분쇄체는 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체(SMA 유도체)로부터 선택되고, 바람직하게는 상기 적어도 1종의 분쇄체는 부분 또는 전부 가수분해된 무수말레인산 단위 및/또는 부분 또는 전부 에스테르화된 무수말레인산 단위 및/또는 부분 또는 전부 아미드화된 무수말레인산 단위 및/또는 부분 또는 전부 이미드화된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체로부터 선택된다.
- [0088] 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체(SMA 유도체)는 하기에 의해 얻어질 수 있는 임의의 중합체일 수 있다:
- [0089] a) 스티렌과 무수말레인산을 공중합시켜 공중합체를 얻고 상기 공중합체에 개질 단계를 추가로 실시하는 것; 또는
- [0090] b) 스티렌 단량체와 무수말레인산 단량체를 포함하는 혼합물을 공중합시켜 공중합체를 얻고, 여기서 두 단량체 중 하나 또는 둘다의 적어도 일부가 개질된 단량체이며, 경우에 따라, 상기 공중합체에 대해 개질 단계를 실시하는 것.
- [0091] 바람직한 실시양태에서, SMA 유도체는 스티렌과 무수말레인산을 공중합시켜 공중합체를 얻고 상기 공중합체에 대해 개질 단계를 추가로 실시함으로써 얻어질 수 있는 임의의 중합체일 수 있다.
- [0092] 공중합체의 상기 개질은 전형적으로 스티렌-무수말레인산 공중합체의 부분 또는 전부 개질, 즉 부분 또는 전부 개질된 단량체 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체를 유도한다. 따라서, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 본 발명의 취지에서 부분 또는 전부 개질된 스티렌 단위 및/또는 부분 또는 전부 개질된 무수말레인산 단위, 바람직하게는 부분 개질된 스티렌 단위 및/또는 부분 개질된 무수말레인산 단위, 및 더 바람직하게는 전부 개질된 스티렌 단위 및/또는 전부 개질된 무수말레인산 단위를 가질 수 있다.
- [0093] 달리 지시되지 않은 한, 본원에서 사용되는 용어 "부분 개질된"은 SMA 유도체가 비개질된 단량체 단위(들), 예를 들어, 비개질된 스티렌 단위 또는 비개질된 무수말레인산 단위를 여전히 포함하는 것을 나타낸다. 이에 반해, 용어 "전부 개질된"은 SMA 유도체에 존재하는 어떤 단량체 단위, 예를 들어, 어떤 스티렌 단위 또는 어떤 무수말레인산 단위도 개질된 것을 나타낸다. 동일한 용어가 또한 보다 구체적인 변형에도 적용된다: 이와 관련

해서, 용어 "부분 가수분해된 무수말레인산 단위"는, 예를 들면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체가 가수분해되지 않은 무수말레인산 단위를 여전히 포함할 수 있음을 의미하는 반면, 용어 "전부 가수분해된 무수말레인산 단위"는 SMA 유도체의 모든 무수말레인산 단위가 가수분해된 형태인 것을 의미한다.

- [0094] 일 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 부분 또는 전부 개질된 무수말레인산 단위를 가진, 바람직하게는 부분 개질된 무수말레인산 단위를 가진, 더 바람직하게는 전부 개질된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택된다.
- [0095] 또 다른 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 스티렌과 무수말레인산을 공중합시켜 공중합체를 얻고 상기 공중합체에 대해 개질 단계를 추가로 실시함으로써 얻어질 수 있는 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택되며, 상기 유도체는 부분 또는 전부 개질된 무수말레인산 단위를 갖고, 바람직하게는 부분 개질된 무수말레인산 단위를 가지며, 더 바람직하게는 전부 개질된 무수말레인산 단위를 갖는다.
- [0096] 일 실시양태에 따르면, 개질 단계는 금속 히드록시드, 암모니아, 아민, 이민, 알콜, 카르복실산, 무기산, 및 이들의 혼합물과의 반응을 포함한다.
- [0097] 바람직한 실시양태에 따르면, 개질 단계는 금속 히드록시드, 바람직하게는 알칼리 금속 히드록시드, 및 더 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 및 이들의 혼합물과의 반응을 포함한다.
- [0098] 따라서, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는, 스티렌과 무수말레인산을 공중합시켜 공중합체를 얻고, 상기 공중합체에 대해 금속 히드록시드, 암모니아, 아민, 이민, 알콜, 카르복실산, 무기산, 및 이들의 혼합물과의 반응을 포함하는 개질 단계를 추가로 실시함으로써 얻어질 수 있는 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택될 수 있으며, 상기 유도체는 부분 또는 전부 개질된 무수말레인산 단위를 갖고, 바람직하게는 부분 개질된 무수말레인산 단위를 가지며, 더 바람직하게는 전부 개질된 무수말레인산 단위를 갖는다.
- [0099] 또 다른 실시양태에 따르면, 개질 단계는 알칼리 금속 히드록시드, 암모니아, 일차 아민, C1-C10 알콜, C1-C10 카르복실산, 염산, 인산, 황산, 및 이들의 혼합물과의 반응을 포함한다.
- [0100] 또 다른 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 따라서, 스티렌과 무수말레인산을 공중합시켜 공중합체를 얻고, 상기 공중합체에 대해 알칼리 금속 히드록시드, 암모니아, 일차 아민, C1-C10 알콜, C1-C10 카르복실산, 염산, 인산, 황산, 및 이들의 혼합물과의 반응을 포함하는 개질 단계를 추가로 실시함으로써 얻어질 수 있는 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택되며, 상기 유도체는 부분 또는 전부 개질된 무수말레인산 단위를 갖고, 바람직하게는 부분 개질된 무수말레인산 단위를 가지며, 더 바람직하게는 전부 개질된 무수말레인산 단위를 갖는다.
- [0101] 또 다른 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는, 스티렌과 무수말레인산을 공중합시켜 공중합체를 얻고, 상기 공중합체에 대해 수산화나트륨, 수산화칼륨, 및 이들의 혼합물과의 반응을 포함하는 개질 단계를 추가로 실시함으로써 얻어질 수 있는 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택되며, 상기 유도체는 부분 또는 전부 개질된 무수말레인산 단위를 갖고, 바람직하게는 부분 개질된 무수말레인산 단위를 가지며, 더 바람직하게는 전부 개질된 무수말레인산 단위를 갖는다.
- [0102] 앞서 기재된 바와 같이, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 부분 또는 전부 개질된 스티렌 단위 및/또는 부분 또는 전부 개질된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체일 수 있고, 바람직하게는 상기 SMA 유도체는 부분 또는 전부 개질된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체일 수 있다. 본원에서 사용되는 용어 "개질된"은 중합체가 예를 들어, 가수분해물 (예컨대, 가수분해된 무수말레인산 단위), 에스테르(예컨대, 에스테르화된 무수말레인산 단위), 아미드 (예컨대, 아미드화된 무수말레인산 단위), 및 이미드(예컨대, 이미드화된 무수말레인산 단위)의 형성에 의한 개질 단계로부터 얻어질 수 있는 단량체 단위를 포함하는 것을 의미한다.
- [0103] 이와 관련하여, 가수분해된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체는 예를 들면 카르복실기[-C(=O)OH] 및/또는 카르복실레이트기[-C(=O)O⁻]를 포함할 수 있다. 따라서, 에스테르화된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체는 알콜, 예컨대 메탄올, 에탄올, 등을 이용한 개질 단계에서 기인하는 에스테르기[-C(=O)OR]를 포함할 수 있는 반면에, 아미드화된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체는 아민, 예컨대 암모니아, 일차 아민(예를 들어, 메틸아민, 디메틸아미노프로필아민), 및 이차 아민(예를 들어, 디메틸아민)을 이용한 개질 단계에서 기인하는 아미드 모이어티[-C(=O)NHR]를 포함할 수 있다. 이미드화된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체에 존재하는 이미드 모이어티[-C(=O)NHC(=O)-]도 또한

아민 예컨대 암모니아 또는 일차 아민(예를 들어, 메틸아민, 디메틸아미노프로필아민)을 이용한 개질에서 나올 수 있지만, 무수말레인산 단위의 두 카르보닐기 상의 단일 아민 모이어티와 친핵성 치환을 요구한다.

- [0104] 일반적으로, - 화학적 관점에서 봤을 때 - 무수말레인산 단위의 개질은 제1 카르보닐기에서 적어도 하나의 개질 및, 대안으로, 무수말레인산 단위의 제2 카르보닐기에서 또 다른 친핵성 치환을 포함할 수 있다. 특히, 이는 부분 또는 전부 에스테르화된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체뿐만 아니라 부분 또는 전부 아미드화된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체에 적용되며 이에 모노- 및/또는 디에스테르 단위(즉 "모노에스테르화된" 및/또는 "디에스테르화된" 무수말레인산 단위)뿐만 아니라 모노- 및 디아미드 단량체 단위(즉 "모노아미드화된" 및/또는 "디아미드화된" 무수말레인산 단위)를 포함할 수 있다.
- [0105] 달리 나타낸 바가 없다면, 용어 "에스테르화된 무수말레인산 단위"와 "아미드화된 무수말레인산 단위"는 일- 및 이개질된 무수말레인산 단위 둘다를 포함한다.
- [0106] 앞서 이미 개괄한 바와 같이, 이미드화된 스티렌-무수말레인산 공중합체는 무수말레인산 단위의 두 카르보닐기에서의 치환에 의해 형성되며, 따라서, 추가 상세한 설명은 불필요하다. 가수분해성 개질의 경우, 예를 들어, 금속 히드록시드를 이용한 개질 단계에서, 디카르복실산 또는 디카르복실레이트 단위가 제1 카르보닐기에서의 친핵성 치환 후에 이미 얻어진다. 결국 용어 "가수분해된"은 2개의 카르복실기[-C(=O)OH 또는 -C(=O)O⁻ 또는 둘다]의 존재를 암시하고 무수말레인산 기가 일가수분해된 것인지 이가수분해된 것인지에 관한 어떠한 상세한 설명도 불필요하다.
- [0107] 일 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 부분 또는 전부 가수분해된 무수말레인산 단위 및/또는 부분 또는 전부 에스테르화된 무수말레인산 단위 및/또는 부분 또는 전부 아미드화된 무수말레인산 단위 및/또는 부분 또는 전부 이미드화된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택된다.
- [0108] 일 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 부분 또는 전부 가수분해된 무수말레인산 단위를 가진, 바람직하게는 부분 가수분해된 무수말레인산 단위를 가진, 더 바람직하게는 전부 가수분해된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택된다.
- [0109] 일 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 부분 또는 전부 에스테르화된 무수말레인산 단위를 가진, 바람직하게는 부분 에스테르화된 무수말레인산 단위를 가진, 더 바람직하게는 전부 에스테르화된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택된다.
- [0110] 일 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 부분 또는 전부 아미드화된 무수말레인산 단위를 가진, 바람직하게는 부분 아미드화된 무수말레인산 단위를 가진, 더 바람직하게는 전부 아미드화된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택된다.
- [0111] 일 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 부분 또는 전부 이미드화된 무수말레인산 단위를 가진, 바람직하게는 부분 이미드화된 무수말레인산 단위를 가진, 더 바람직하게는 전부 이미드화된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택된다.
- [0112] 바람직한 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 하기를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택된다:
- [0113] a) 부분 또는 전부 가수분해된 무수말레인산 단위; 및/또는
- [0114] b) 부분 또는 전부 모노- 및/또는 디에스테르화된 무수말레인산 단위; 및/또는
- [0115] c) 부분 또는 전부 모노- 및/또는 디아미드화된 무수말레인산 단위; 및/또는
- [0116] d) 부분 또는 전부 이미드화된 무수말레인산 단위.
- [0117] 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 하기를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택된다:
- [0118] a) 부분 가수분해된 무수말레인산 단위; 및/또는
- [0119] b) 부분 모노- 및/또는 디에스테르화된 무수말레인산 단위; 및/또는
- [0120] c) 부분 모노- 및/또는 디아미드화된 무수말레인산 단위; 및/또는

- [0121] d) 부분 이미드화된 무수말레인산 단위.
- [0122] 그 밖의 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 하기를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택된다:
- [0123] a) 전부 가수분해된 무수말레인산 단위; 및/또는
- [0124] b) 전부 모노- 및/또는 디에스테르화된 무수말레인산 단위; 및/또는
- [0125] c) 전부 모노- 및/또는 디아미드화된 무수말레인산 단위; 및/또는
- [0126] d) 전부 이미드화된 무수말레인산 단위.
- [0127] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 이미늄, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 1가 또는 2가 양이온으로 부분 또는 완전 중화될 수 있으며, 이는 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체에 존재하는 프로톤이 앞서 언급된 양이온들 중 임의의 양이온에 의해 부분 또는 전부 대체될 수 있음을 의미한다. 상기 중화는 예를 들면, 시약 예컨대 금속 히드록시드(예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨), 아민(예를 들어, 암모니아, 폴리에틸렌이민), 또는 이민을 이용한 특정 pH 값으로의 조정에 의해 달성될 수 있다. 대체될 수 있는 전형적인 프로톤은 카르복실산[-C(=O)OH], 술폰산[-S(=O)₂OH], 및/또는 이미드[-C(=O)NHC(=O)-]에서 발견되는 것들이다. 당업자는 프로톤을 1가 또는 2가 양이온으로 부분 또는 전부 대체하는 방법을 숙지하고 있으며 또한 유도체가 부분 중화되는지 완전 중화되는지를 결정하는 방법을 숙지하고 있다.
- [0128] 그러나, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체가 염기성 기(예를 들어, 아민)를 포함하는 경우, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 C1-C10 카르복실산(예를 들어, 아세트산), 무기산(예를 들어, 염산, 인산, 또는 황산), 및 이들의 혼합물의 첨가에 의해 중화될 수도 있다.
- [0129] 따라서, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 부분 또는 전부 개질된 스티렌 단위 및/또는 부분 또는 전부 개질된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택될 수 있고, 상기 유도체는 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 이미늄, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 1가 또는 2가 양이온으로 부분 또는 완전 중화된다.
- [0130] 또 다른 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 부분 또는 전부 가수분해된 무수말레인산 단위 및/또는 부분 또는 전부 에스테르화된 무수말레인산 단위 및/또는 부분 또는 전부 아미드화된 무수말레인산 단위 및/또는 부분 또는 전부 이미드화된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택되며, 상기 유도체는 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 이미늄, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 1가 또는 2가 양이온으로 부분 또는 완전 중화된다.
- [0131] 바람직한 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는
- [0132] a) 부분 또는 전부 가수분해된 무수말레인산 단위; 및/또는
- [0133] b) 부분 또는 전부 모노- 및/또는 디에스테르화된 무수말레인산 단위; 및/또는
- [0134] c) 부분 또는 전부 모노- 및/또는 디아미드화된 무수말레인산 단위; 및/또는
- [0135] d) 부분 또는 전부 이미드화된 무수말레인산 단위
- [0136] 를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택되며;
- [0137] 상기 유도체는 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 이미늄, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 1가 또는 2가 양이온으로 부분 또는 완전 중화된다.
- [0138] 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 부분 또는 전부 가수분해된 무수말레인산 단위를 가진, 바람직하게는 부분 가수분해된 무수말레인산 단위를 가진, 더 바람직하게는 전부 가수분해된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택되며, 상기 유도체는 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 이미늄, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 1가 또는 2가 양이온으로 부분 또는 완전 중화된다.
- [0139] 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 부분 또는 전부 에스테르화된 무수말레인산 단위를 가진, 바람직하게는 부분 에스테르화된 무수말레인산 단위를 가진, 더 바람직하게는 전부

에스테르화된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택되며, 상기 유도체는 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 이미늄, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 1가 또는 2가 양이온으로 부분 또는 완전 중화된다.

- [0140] 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 부분 또는 전부 아미드화된 무수말레인산 단위를 갖는, 바람직하게는 부분 아미드화된 무수말레인산 단위를 갖는, 더 바람직하게는 전부 아미드화된 무수말레인산 단위를 갖는 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택되며, 상기 유도체는 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 이미늄, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 1가 또는 2가 양이온으로 부분 또는 완전 중화된다.
- [0141] 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 부분 또는 전부 이미드화된 무수말레인산 단위를 갖는, 바람직하게는 부분 이미드화된 무수말레인산 단위를 갖는, 더 바람직하게는 전부 이미드화된 무수말레인산 단위를 갖는 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택되며, 상기 유도체는 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 이미늄, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 1가 또는 2가 양이온으로 부분 또는 완전 중화된다.
- [0142] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 부분 또는 전부 개질된 스티렌 단위를 추가로 포함하며, 바람직하게는 부분 또는 전부 개질된 스티렌 단위는 전부 또는 부분 술폰화된 스티렌 단위이고, 더 바람직하게는 부분 또는 전부 개질된 스티렌 단위는 부분 술폰화된 스티렌 단위이며, 가장 바람직하게는 부분 또는 전부 개질된 스티렌 단위는 전부 술폰화된 스티렌 단위이다.
- [0143] 바람직한 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 따라서
- [0144] a) i) 부분 또는 전부 가수분해된; 및/또는
- [0145] ii) 부분 또는 전부 모노- 및/또는 디에스테르화된; 및/또는
- [0146] iii) 부분 또는 전부 모노- 및/또는 디아미드화된; 및/또는
- [0147] iv) 부분 또는 전부 이미드화된
- [0148] 무수말레인산 단위;
- [0149] 및/또는
- [0150] b) 부분 또는 전부 술폰화된 스티렌 단위
- [0151] 를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택되며;
- [0152] 상기 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 이미늄, 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 1가 또는 2가 양이온으로 부분 또는 완전 중화된다.
- [0153] 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 따라서
- [0154] a) i) 부분 가수분해된; 및/또는
- [0155] ii) 부분 모노- 및/또는 디에스테르화된; 및/또는
- [0156] iii) 부분 모노- 및/또는 디아미드화된; 및/또는
- [0157] iv) 부분 이미드화된
- [0158] 무수말레인산 단위;
- [0159] 및/또는
- [0160] b) 부분 또는 전부 술폰화된 스티렌 단위
- [0161] 를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택되며;
- [0162] 상기 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 이미늄, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 1가 또는 2가 양이온으로 부분 또는 완전 중화된다.
- [0163] 그 밖의 또 다른 바람직한 실시양태에 따르면, 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는

- [0164] a) i) 전부 가수분해된; 또는
- [0165] ii) 전부 모노- 및/또는 디에스테르화된; 또는
- [0166] iii) 전부 모노- 및/또는 디아미드화된; 또는
- [0167] iv) 전부 이미드화된
- [0168] 무수말레인산 단위;
- [0169] 및/또는
- [0170] b) 부분 또는 전부 술폰화된 스티렌 단위
- [0171] 를 갖는 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 선택되며;
- [0172] 상기 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체는 리튬, 나트륨, 칼륨, 칼슘, 마그네슘, 암모늄, 이미늄, 및 이들의 혼합물에서 선택되는 1가 또는 2가 양이온으로 완전 중화된다.
- [0173] 부분 또는 전부 에스테르화된 (모노- 및/또는 디에스테르화된) 무수말레인산 단위 및/또는 부분 또는 전부 아미드화된 (모노- 및/또는 디아미드화된) 무수말레인산 단위 및/또는 부분 또는 전부 이미드화된 무수말레인산 단위를 가진 스티렌-무수말레인산 공중합체는 선형, 분지형, 지방족, 시클릭, 포화된 및 불포화된 오르가닐 기, 바람직하게는 C1 내지 C10, 더 바람직하게는 C1 내지 C5, 및 가장 바람직하게는 C1 내지 C3의 탄소 원자 총량을 가진 상기 오르가닐 기로 치환될 수 있다.
- [0174] 본 발명의 목적을 위해, 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제(즉, 스티렌-무수말레인산 공중합체와 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체 둘다)는 단량체 단위 비율(스티렌 단위 : 무수말레인산 단위, S:MA)이 1:2 내지 15:1일 수 있다.
- [0175] 일 실시양태에 따르면, 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제는 단량체 단위 비율(S:MA)이 1:1 내지 5:1, 바람직하게는 1:1 내지 4:1, 및 더 바람직하게는 1:1 내지 3:1이다.
- [0176] 부가적으로 또는 대안으로, 적어도 1종의 분쇄제는 또한 500 내지 40,000 g/mol의 범위 내일 수 있는 자신의 분자량 M_w 로 정의될 수 있다.
- [0177] 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제는 분자량 M_w 가 1,000 내지 40,000 g/mol, 바람직하게는 2,000 내지 30,000 g/mol, 및 더 바람직하게는 3,000 내지 25,000 g/mol이다.
- [0178] 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제는 분자량 M_w 가 1,000 내지 40,000 g/mol이고 단량체 단위 비율(S:MA)이 1:1 내지 5:1, 바람직하게는 1:1 내지 4:1, 및 더 바람직하게는 1:1 내지 3:1이다.
- [0179] 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제는 분자량 M_w 가 2,000 내지 30,000 g/mol이고 단량체 단위 비율(S:MA)이 1:1 내지 5:1, 바람직하게는 1:1 내지 4:1, 및 더 바람직하게는 1:1 내지 3:1이다.
- [0180] 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제는 분자량 M_w 가 3,000 내지 25,000 g/mol이고 단량체 단위 비율(S:MA)이 1:1 내지 5:1, 바람직하게는 1:1 내지 4:1, 및 더 바람직하게는 1:1 내지 3:1이다.
- [0181] 적어도 분쇄제는 회석되지 않은 형태 또는 수용액의 형태로 제공될 수 있다. 회석되지 않은 형태는 예를 들면, 파우더 또는 플레이크를 포함할 수 있으며, 실질적으로 물이 존재하지 않는다.
- [0182] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 적어도 1종의 분쇄제는 이에, 상기 적어도 1종의 분쇄제의 총 중량을 기준으로 바람직하게는 5.0 중량% 이하, 더 바람직하게는 2.0 중량% 이하, 더욱 더 바람직하게는 1.5 중량% 이하, 및 가장 바람직하게는 0.01 내지 1.2 중량%의 물을 함유하는 회석되지 않은 형태로 제공된다.
- [0183] 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제는 수용액의 형태로 제공된다.
- [0184] 적어도 1종의 분쇄제가 수용액으로서 제공되는 경우, 상기 용액은 정해진 양의 상기 적어도 1종의 분쇄제를 포함할 수 있고, 분쇄 단계 c)의 혼합물 중 총 수분 함량을 10.0 중량% 이하로 유지하기 위해 고도로 농축된 용

액이 바람직할 수 있다.

- [0185] 일 실시양태에 따르면, 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제는 수용액의 총 중량을 기준으로, 5.0 내지 50.0 중량%, 바람직하게는 10.0 내지 45.0 중량%, 및 더 바람직하게는 20.0 내지 40.0 중량%의 상기 적어도 1종의 분쇄제를 포함하는 수용액의 형태로 제공된다.
- [0186] 또 다른 실시양태에 따르면, 상기 수용액은 pH 값이 pH 4.0 내지 12.0, 바람직하게는 pH 6.0 내지 11.0, 및 더 바람직하게는 pH 7.5 내지 10.5 범위이다.
- [0187] 적어도 1종의 분쇄제의 양은 구체적인 요구에 맞게 조절될 수 있다. 다수 경우에, 분쇄제의 양은 단계 a)에서 제공되는 카보네이트 함유 재료의 비표면적에 기초할 수 있다. 본 발명에 따르면, 단계 b)에서 제공되는 상기 적어도 1종의 분쇄제의 양은 BET 질소법에 의해 측정되는 탄산칼슘 함유 재료의 비표면적을 기준으로 0.05 내지 150 mg/m² 범위이다. 구체적으로 언급된 바가 없다면, 적어도 1종의 분쇄제의 양은 총량으로서 이해될 수 있다. 상기 분쇄제가 1회분으로 첨가되는 경우, 표시된 양은 상기 1회분의 양을 지칭한다. 따라서, 분쇄제가 1회 초과 분으로 첨가되는 경우, 표시된 양은 상기 회분들의 총량을 지칭한다.
- [0188] 본 발명에 따른 공정의 일 실시양태에서, 단계 b)에서 제공되는 상기 적어도 1종의 분쇄제의 양은 BET 질소법에 의해 측정되는 탄산칼슘 함유 재료의 비표면적을 기준으로 0.1 내지 100.0 mg/m², 바람직하게는 0.2 내지 75.0 mg/m², 및 더 바람직하게는 0.2 내지 50.0 mg/m² 범위이다.
- [0189] 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 b)에서 제공되는 상기 적어도 1종의 분쇄제의 양은 0.1 내지 25.0 mg/m², 바람직하게는 0.2 내지 15.0 mg/m² 범위이다.
- [0190] 그러나, 단계 b)에서 제공되는 상기 적어도 1종의 분쇄제의 양은 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료의 총 건조량을 기준으로 할 수도 있다.
- [0191] 일 실시양태에 따르면, 단계 b)에서 제공되는 상기 적어도 1종의 분쇄제의 양은 탄산칼슘 함유 재료의 총 건조량을 기준으로 0.05 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 3.0 중량%, 및 더 바람직하게는 0.15 내지 2.0 중량% 범위이다.
- [0192] 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 b)에서 제공되는 상기 적어도 1종의 분쇄제의 양은 탄산칼슘 함유 재료의 총 건조량을 기준으로 0.01 내지 1.0 중량%, 바람직하게는 0.05 내지 0.75 중량%, 및 더 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량% 범위이다.
- [0193] 공정 단계 c)
- [0194] 본 발명에 따른 공정의 단계 c)에 따르면, 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료를 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제와 접촉시켜 얻어지는 혼합물이 적어도 하나의 분쇄 유닛에서 건식 분쇄되어 건식 분쇄된 미네랄 충전제를 얻는다.
- [0195] 용어 "건식 분쇄된" 또는 "건식 분쇄하는"은 본 발명의 취지에서, 분쇄기를 사용한 (예를 들어, 불밀에 의한) 고체 재료의 분쇄를 지칭하며, 분쇄될 상기 재료는 상기 재료의 총 중량을 기준으로 10 중량% 이하의 총 수분 함량을 갖는다.
- [0196] 본 발명의 목적을 위해, 업계에 공지된 임의의 적절한 분쇄기가 사용될 수 있다. 그러나, 상기 적어도 하나의 분쇄 유닛은 바람직하게는 불밀이다. 단계 c)가 적어도 하나의 분쇄 유닛을 사용하여 수행되는 것에 주목해야 하며, 즉 예를 들면, 불밀, 세미-자생 분쇄기, 또는 자생 분쇄기로부터 선택될 수 있는 일련의 분쇄 유닛을 사용할 수도 있다.
- [0197] 분쇄될 혼합물에 존재하는 물의 양은 상기 혼합물의 총 중량을 기준으로 하는 총 수분 함량에 의해 표시될 수 있다. 전형적으로, 건식 분쇄 공정은 상기 혼합물의 총 중량을 기준으로 10.0 중량% 이하의 총 수분을 갖는 혼합물을 사용하여 수행된다.
- [0198] 일 실시양태에 따르면, 단계 c)의 혼합물 중 총 수분 함량은 상기 혼합물의 총 중량을 기준으로 5.0 중량% 이하, 바람직하게는 2.0 중량% 이하, 및 더 바람직하게는 1.0 중량% 이하이다.
- [0199] 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 c)의 혼합물 중 총 수분 함량은 상기 혼합물의 총 중량을 기준으로 5.0 중량% 이하, 바람직하게는 2.0 중량% 이하, 및 더 바람직하게는 1.0 중량% 이하이며, 단계 c)의 혼합물 중 총 수분 함량은 바람직하게는 상기 혼합물의 총 중량을 기준으로 0.03 중량%의 하한치를 갖는다.

- [0200] 본 발명에 따른 공정의 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 c)의 혼합물 중 총 수분 함량은 상기 혼합물의 총 중량을 기준으로 0.2 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 및 더 바람직하게는 0.03 내지 0.07 중량% 이다.
- [0201] 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료는, 단계 b)에서 제공되는 상기 적어도 1종의 분쇄제와, 상기 성분들을 서로 접촉시 반응을 겪어 혼합물을 형성할 수 있다. 이에, 상기 반응 생성물(들)은 단계 c)의 혼합물에 존재할 수 있지만 또한 하기 공정 단계들 중 임의의 단계에 존재할 수 있다. 이러한 반응 생성물(들)은 탄산칼슘 함유 재료의 표면 상에 형성될 수 있으며 하나 이상의 반응 생성물(들)이 탄산칼슘 함유 재료의 표면에 결합되어질 수 있다. 그러나, 상기 반응 생성물(들)은 또한 혼합물에 단계 c)의 상기 혼합물에 존재하는 임의의 다른 성분에 결합됨이 없이 또는 하기 공정 단계들 중 임의의 단계에 존재할 수 있다.
- [0202] 따라서, 본 발명에 따른 공정의 일 실시양태에서, 단계 c)의 혼합물은
- [0203] i) 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료를,
- [0204] ii) 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제와
- [0205] 접촉시킴으로써 얻어질 수 있으며,
- [0206] 한 또는 두 성분 중 적어도 일부가, 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료와 단계 b)에서 제공되는 상기 적어도 1종의 분쇄제의 반응으로 인한 하나 이상의 반응 생성물의 형태로 상기 혼합물에 존재할 수 있다.
- [0207] 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 c)의 상기 혼합물은 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제의 하나 이상의 리튬, 나트륨, 칼륨, 스트론튬, 칼슘, 마그네슘 및/또는 알루미늄 염을 포함한다.
- [0208] 본 발명에 따른 공정의 단계 c)에 따르면, 탄산칼슘 함유 재료를 적어도 1종의 분쇄제와 접촉시켜 얻어지는 혼합물이 적어도 하나의 분쇄 유닛에서 건식 분쇄되어 건식 분쇄된 미네랄 충전제를 얻는다.
- [0209] 이와 관련하여, 분쇄 단계 c) 이전 또는 도중에 단계 a) 및 b)에서 제공되는 성분들을 서로 접촉시킴으로써 본 발명에 따른 공정의 단계 c)에서 분쇄될 혼합물을 얻을 수 있다. 게다가, 분쇄 이전 또는 도중에 성분들을 하나 이상의 회분으로 서로 접촉시킴으로써 상기 혼합물을 얻을 수도 있다.
- [0210] 일 실시양태에 따르면, 분쇄 단계 c)의 혼합물은 상기 분쇄 단계 이전에 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료를 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제와 동시에 접촉시킴으로써 얻어진다.
- [0211] 또 다른 실시양태에 따르면, 분쇄 단계 c)의 혼합물은 상기 분쇄 단계 이전에 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료를 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제의 제1 회분과 동시에 접촉시킴으로써 얻어지며, 적어도 1종의 분쇄제의 제2 회분은 분쇄 단계 c) 동안 첨가된다.
- [0212] 본 발명자들은 분쇄 단계 c)가 바람직하게는 승온에서 수행되는 것을 추가로 밝혀내었다. 본 발명에 따른 공정의 목적을 위해, 65°C 내지 200°C 범위의 온도가 특히 적합하다.
- [0213] 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 d)에서의 온도는 70°C 내지 180°C, 바람직하게는 75°C 내지 160°C, 및 더 바람직하게는 80°C 내지 150°C 범위이다.
- [0214] 공정 단계 c)는 적어도 하나의 분쇄 유닛에서 탄산칼슘 함유 재료와 적어도 1종의 분쇄제를 접촉시켜 얻어지는 혼합물의 건식 분쇄에 의해 건식 분쇄된 미네랄 충전제를 얻는 것을 수반한다.
- [0215] 일 실시양태에서, 분쇄 단계 c) 이후 얻어지는 건식 분쇄된 미네랄 충전제는 중량 중앙 입자 d_{50} 이 0.5 내지 100.0 μm 및 바람직하게는 1.0 내지 30.0 μm 범위이다.
- [0216] 공정 단계 d)
- [0217] 공정 단계 c)에서 얻어지는 건식 분쇄된 미네랄 충전제는 이후 분류 단계 d)를 거친다.
- [0218] 상기 분류 단계에서, 단계 c)의 건식 분쇄된 미네랄 충전제는 적어도 2개의 분획으로, 즉 조립 분획과 미립 분획으로 나뉜다.
- [0219] 분류 단계는 일반적으로 특정 입자 크기를 갖는 공급물 분획을 각각 상이한 입자 크기를 갖는 조립 분획과 미립 분획으로 나누는 역할을 한다. 전형적으로, 조립 분획은 공급물 분획의 것보다 큰 d_{50} 값을 가지는 반면에, 미립 분획은 공급물 분획의 것보다 더 작은 d_{50} 값을 갖는다. 이러한 목적을 위해, 스크리닝 디바이스뿐만 아니라 중

력 기반 디바이스, 예컨대 원심분리기 또는 사이클론 및 앞서 언급된 디바이스의 임의의 조합이 사용될 수 있다.

- [0220] 일 실시양태에 따르면, 단계 c)의 건식 분쇄된 미네랄 충전제는 사이클론을 이용하여 분류된다.
- [0221] 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 d)의 미세 미네랄 충전제는 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 이 0.4 내지 40.0 μm , 바람직하게는 0.6 내지 20.0 μm , 및 더 바람직하게는 0.7 내지 10.0 μm 범위이다.
- [0222] 앞서 이미 기재한 바와 같이, 단계 c)의 건식 분쇄된 미네랄 충전제는 단계 d)에서 분류되어 조립 분획과 미립 분획을 얻고, 조립 분획은 제거되거나 건식 분쇄 단계 c)를 거치게 되며 미립 분획은 미세 미네랄 충전제에 해당하며 이는 최종 생성물에 해당하거나 또는 하나 이상의 하기 선택적인 공정 단계에서 사용될 수 있다.
- [0223] 분류 단계 d)에서 얻어지는 조립 분획을 또한 사용하기 위해, 상기 조립 재료는 재순환될 수 있다. 따라서, 바람직한 실시양태에서, 단계 d)의 조립 분획은 건식 분쇄 단계 c)를 거치게 된다.
- [0224] 공정 단계 e)
- [0225] 본 발명에 따른 공정은 선택적인 건조 단계 e)를 더 포함한다. 상기 건조 단계에서는, 분류 단계 d)에서 얻어진 미세 미네랄 충전제를 건조하여 건조된 미네랄 충전제를 얻는다.
- [0226] 일부 경우에, 건식 분쇄 단계 c)의 혼합물 중 총 수분 함량은 매우 낮을 수 있다. 이러한 경우에, 예를 들면, 단계 c)의 혼합물 중 총 수분 함량이 상기 혼합물의 총 중량을 기준으로 0.2 중량% 이하, 바람직하게는 0.1 중량% 이하, 및 더 바람직하게는 0.03 내지 0.07 중량%인 경우, 본 발명에 따른 공정은 분류 단계 d) 이후에 어떠한 건조 단계도 포함하지 않는다.
- [0227] 따라서, 일 실시양태에 따르면, 미네랄 충전제 생성물의 제조 공정은 하기 단계를 포함하며:
- [0228] a) 탄산칼슘 함유 재료를 제공하는 단계;
- [0229] b) 적어도 1종의 분쇄제를 제공하는 단계;
- [0230] c) 하나 이상의 분쇄 유닛에서
- [0231] i) 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료를,
- [0232] ii) 단계 b)에서 제공되는 1종 이상의 분쇄제와
- [0233] 접촉시켜 얻어지는 혼합물에서 탄산칼슘 함유 재료를 건식 분쇄하여 건식 분쇄된 미네랄 충전제를 얻는 단계; 및
- [0234] d) 단계 c)의 건식 분쇄된 미네랄 충전제를 분류하여 조립 분획과 미립 분획을 얻는 단계로서, 조립 분획은 제거되거나 건식 분쇄 단계 c)를 거치며 미립 분획은 미세 미네랄 충전제에 해당하는 것인 단계;
- [0235] 여기서, 단계 c)의 혼합물 중 총 수분 함량은 상기 혼합물의 총 중량을 기준으로 10.0 중량% 이하이고;
- [0236] 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제의 양은 BET 질소법으로 측정되는 탄산칼슘 함유 재료의 비표면적을 기준으로 0.05 내지 150 mg/m^2 범위이며;
- [0237] 단계 c)의 온도는 65°C 내지 200°C 범위이고;
- [0238] 적어도 1종의 분쇄제는 스티렌-무수말레인산 공중합체 및 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체로 이루어진 군에서 선택되며, 1:2 내지 15:1의 단량체 단위 비율(스티렌 단위 : 무수말레인산 단위, S:MA) 및 500 내지 40,000 g/mol 의 분자량 M_w 를 갖는다.
- [0239] 단계 c)의 혼합물은 또한 보다 높은 총 수분 함량을 가질 수 있지만 상기 혼합물의 총 중량을 기준으로 그래도 10.0 중량% 이하이다. 예를 들면, 상기 혼합물의 총 수분 함량은 상기 혼합물의 총 중량을 기준으로 5.0 중량% 이하, 바람직하게는 2.0 중량% 이하, 및 더 바람직하게는 1.0 중량% 이하일 수 있다. 이들 경우에는, 건조된 미네랄 충전제의 총 중량을 기준으로 1.0 중량% 미만의 총 수분 함량을 가진 건조된 미네랄 충전제를 얻기 위해 단계 c) 이후에 건조 단계는 필수사항일 수 있다.
- [0240] 또 다른 실시양태에 따르면, 미네랄 충전제 생성물의 제조 공정은 따라서 하기 단계를 포함하며:
- [0241] a) 탄산칼슘 함유 재료를 제공하는 단계;

- [0242] b) 적어도 1종의 분쇄제를 제공하는 단계;
- [0243] c) 하나 이상의 분쇄 유닛에서
- [0244] i) 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료를,
- [0245] ii) 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제와
- [0246] 접촉시켜 얻어지는 혼합물에서 탄산칼슘 함유 재료를 건식 분쇄하여 건식 분쇄된 미네랄 충전제를 얻는 단계;
- [0247] d) 단계 c)의 건식 분쇄된 미네랄 충전제를 분류하여 조립 분획과 미립 분획을 얻는 단계로서, 조립 분획은 제거되거나 건식 분쇄 단계 c)를 거치며 미립 분획은 미세 미네랄 충전제에 해당하는 것인 단계; 및
- [0248] e) 단계 d)의 미세 미네랄 충전제를 건조시켜 건조된 미네랄 충전제의 총 중량을 기준으로 1.0 중량% 미만의 총 수분 함량을 가진 건조된 미네랄 충전제를 얻는 단계;
- [0249] 여기서, 단계 c)의 혼합물 중 총 수분 함량은 상기 혼합물의 총 중량을 기준으로 10.0 중량% 이하이고;
- [0250] 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제의 양은 BET 질소법으로 측정되는 탄산칼슘 함유 재료의 비표면적을 기준으로 0.05 내지 150 mg/m² 범위이며;
- [0251] 단계 c)의 온도는 65℃ 내지 200℃ 범위이고;
- [0252] 적어도 1종의 분쇄제는 스티렌-무수말레인산 공중합체 및 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체로 이루어진 군에서 선택되며, 1:2 내지 15:1의 단량체 단위 비율(스티렌 단위 : 무수말레인산 단위, S:MA) 및 500 내지 40,000 g/mol의 분자량 M_w를 갖는다.
- [0253] 특히, 이러한 건조 단계는 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제가 앞서 본원에 기재된 바와 같은 수용액의 형태로 제공되는 경우에 필수사항일 수 있다. 그러나, 상기 적어도 1종의 분쇄제의 총량이 일반적으로 낮기 때문에 수용액 형태의 상기 분쇄제의 제공은 임의의 경우에 필수적인 건조 단계를 요구하지 않음에 주목해야 한다.
- [0254] 전형적으로, 본 발명의 공정에 따른 건조 단계는 당업자에게 공지된 임의의 건조 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0255] 일 실시양태에 따르면, 건조 단계 e)는 분무 건조 단계이며, 바람직하게는 상기 분무 건조 단계는 90℃ 내지 130℃ 및 바람직하게는 100℃ 내지 120℃ 범위의 타워 온도에서 수행된다.
- [0256] 건조 단계 e)에 의해, 건조된 미네랄 충전제의 총 중량을 기준으로 1.0 중량% 이하인 낮은 총 수분 함량을 가진 건조된 미네랄 충전제가 얻어진다.
- [0257] 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 e)의 건조된 미네랄 충전제는 상기 건조된 미네랄 충전제의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하 및 바람직하게는 0.2 중량% 이하의 총 수분 함량을 갖는다.
- [0258] 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 e)의 건조된 미네랄 충전제는 상기 건조된 미네랄 충전제의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.15 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 0.10 중량%, 및 더 바람직하게는 0.03 내지 0.07 중량%의 총 수분 함량을 갖는다.
- [0259] 선택적인 처리 단계
- [0260] 본 발명에 따른 공정이 선택적인 건조 단계를 포함하는지 아닌지 관계없이, 본 공정은 단계 d)에서 얻어지는 미세 미네랄 충전제 및/또는 단계 e)에서 얻어지는 건조된 미네랄 충전제를 적어도 하나의 소수성화제로 처리하는 선택적인 단계("처리 단계"로도 지칭됨)를 더 포함할 수 있다. 상기 처리 단계에 의해, 처리층이 얻어진 미네랄 충전제 생성물의 표면의 적어도 일부 상에 형성된다.
- [0261] 따라서, 일 실시양태에 따르면, 미네랄 충전제 생성물의 제조 공정은 하기 단계를 포함하며:
- [0262] a) 탄산칼슘 함유 재료를 제공하는 단계;
- [0263] b) 적어도 1종의 분쇄제를 제공하는 단계;
- [0264] c) 하나 이상의 분쇄 유닛에서
- [0265] i) 단계 a)에서 제공되는 탄산칼슘 함유 재료를,

- [0266] ii) 단계 b)에서 제공되는 1종 이상의 분쇄제와
- [0267] 접촉시켜 얻어지는 혼합물에서 탄산칼슘 함유 재료를 건식 분쇄하여 건식 분쇄된 미네랄 충전제를 얻는 단계;
- [0268] d) 단계 c)의 건식 분쇄된 미네랄 충전제를 분류하여 조립 분획과 미립 분획을 얻는 단계로서, 조립 분획은 제거되거나 건식 분쇄 단계 c)를 거치며 미립 분획은 미세 미네랄 충전제에 해당하는 것인 단계;
- [0269] e) 경우에 따라, 단계 d)의 미세 미네랄 충전제를 건조시켜 건조된 미네랄 충전제의 총 중량을 기준으로 1.0 중량% 미만의 총 수분 함량을 가진 건조된 미네랄 충전제를 얻는 단계; 및
- [0270] f) 경우에 따라, 단계 d)의 미세 미네랄 충전제 및/또는 단계 e)의 건조된 미네랄 충전제를 소수성화제로 처리하여 표면 처리된 생성물의 표면의 적어도 일부 상에 처리층을 가진 표면 처리된 생성물을 얻는 단계;
- [0271] 여기서, 단계 c)의 혼합물 중 총 수분 함량은 상기 혼합물의 총 중량을 기준으로 10.0 중량% 이하이고;
- [0272] 단계 b)에서 제공되는 적어도 1종의 분쇄제의 양은 BET 질소법으로 측정되는 탄산칼슘 함유 재료의 비표면적을 기준으로 0.05 내지 150 mg/m² 범위이며;
- [0273] 단계 c)의 온도는 65℃ 내지 200℃ 범위이고;
- [0274] 적어도 1종의 분쇄제는 스티렌-무수말레인산 공중합체 및 스티렌-무수말레인산 공중합체의 유도체로 이루어진 군에서 선택되며, 1:2 내지 15:1의 단량체 단위 비율(스티렌 단위 : 무수말레인산 단위, S:MA) 및 500 내지 40,000 g/mol의 분자량 M_w를 갖는다.
- [0275] 선택적인 처리 단계에서 사용되는 상기 소수성화제는 미네랄 충전제 생성물의 표면의 적어도 일부 상에 소수성 처리층을 형성할 수 있는 당업계에 공지된 임의의 작용제일 수 있다.
- [0276] 일 실시양태에서, 소수성화제는 6 내지 24개의 사슬 탄소 원자를 가진 지방산, 일치환된 숙신산 무수물, 알킬 인산 에스테르, 폴리히드로겐실록산, 폴리디메틸실록산, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0277] 또 다른 실시양태에 따르면, 소수성화제는, 바람직하게는 스테아르산, 베헨산, 팔미트산, 이소스테아르산, 몬탄산, 카프르산, 라우르산, 미리스트산, 이들의 염 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는, 6 내지 24개의 사슬 탄소 원자를 가진 지방산이고, 더 바람직하게는 스테아르산 및/또는 이의 염이다.
- [0278] 또 다른 실시양태에 따르면, 소수성화제는 알케닐 숙신산 무수물이다.
- [0279] 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 소수성화제는 알킬 인산 에스테르이다.
- [0280] 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 소수성화제는 폴리히드로겐실록산, 폴리디메틸실록산, 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- [0281] 본 발명에 따른 공정의 일부 실시양태들에서, 처리 단계에서의 온도는 70℃ 내지 140℃, 바람직하게는 75℃ 내지 130℃, 및 더 바람직하게는 80℃ 내지 125℃ 범위이다.
- [0282] 일부 경우에, 처리 단계는 건조 단계의 말미에 곧바로 수행될 수 있다. 이에, 일 실시양태에서, 건조 단계 e)는 건조 챔버를 포함하는 건조 유닛에서 수행되며, 단계 f)의 소수성화제는 건조된 미네랄 충전제와, 상기 소수성화제의 건조 챔버로의 직접 주입에 의해 접촉된다.
- [0283] 미네랄 충전제 생성물
- [0284] 앞서 이미 기재한 바와 같이, 재료의 수분 흡수 민감성은 상기 재료의 표면 상에 흡수되는 수분의 양을 지칭하고 정해진 습한 분위기에 노출시 샘플 상에 흡수되는 mg 수분/g으로 표시된다.
- [0285] 이러한 관점에서, 분류 단계 d) 및/또는 선택적인 건조 단계 e) 후에 얻어질 수 있는 미세 미네랄 충전제는 수분 흡수 민감성이 12.0 mg/g 이하, 바람직하게는 10.0 mg/g 이하, 및 가장 바람직하게는 8.0 mg/g 이하일 수 있다.
- [0286] 또 다른 실시양태에서, 선택적인 처리 단계에 의해 얻어질 수 있는 미네랄 충전제 생성물은 수분 흡수 민감성이 3.0 mg/g 이하, 바람직하게는 2.5 mg/g 이하, 및 가장 바람직하게는 2.0 mg/g 이하일 수 있다.
- [0287] 또 다른 실시양태에서, 선택적인 처리 단계에 의해 얻어질 수 있는 미네랄 충전제 생성물은 수분 흡수 민감성이 0.9 mg/g 이하, 바람직하게는 0.8 mg/g 이하, 더 바람직하게는 0.7 mg/g 이하, 및 가장 바람직하게는 0.6

mg/g 이하이다.

- [0288] 또 다른 실시양태에서, 선택적인 처리 단계에 의해 얻어질 수 있는 미네랄 충전제 생성물은 수분 흡수 민감성이 0.1 내지 0.9 mg/g, 바람직하게는 0.2 내지 0.8 mg/g, 및 가장 바람직하게는 0.2 내지 0.6 mg/g 이다.
- [0289] 일부 특정 경우에, 예를 들면 미네랄 충전제 생성물의 높은 비표면적의 경우에, 수분 흡수 민감성은 적합하게는 상기 생성물의 비표면적을 기준으로 정의된다 (정규화된 수분 흡수 민감성으로서 지칭됨).
- [0290] 일 실시양태에 따르면, 선택적인 처리 단계에 의해 얻어질 수 있는 미네랄 충전제 생성물은 정규화된 수분 흡수 민감성이 BET 질소법으로 측정되는 상기 생성물의 비표면적을 기준으로 0.18 mg/m² 이하, 바람직하게는 0.17 mg/m² 이하, 더 바람직하게는 0.16 mg/m² 이하, 및 가장 바람직하게는 0.15 mg/m² 이하이다.
- [0291] 일 실시양태에 따르면, 선택적인 처리 단계에 의해 얻어질 수 있는 미네랄 충전제 생성물은 정규화된 수분 흡수 민감성이 BET 질소법으로 측정되는 상기 생성물의 비표면적을 기준으로 0.10 내지 0.18 mg/m², 바람직하게는 0.11 내지 0.17 mg/m², 및 가장 바람직하게는 0.12 내지 0.16 mg/m² 이다.
- [0292] 또 다른 실시양태에 따르면, 분류 단계 d) 및/또는 선택적인 건조 단계 e) 후에 얻어질 수 있는 미네랄 충전제 생성물은 BET 질소법에 의해 측정되는 비표면적이 0.1 내지 20.0 m²/g 및 더 바람직하게는 3.0 내지 14.0 m²/g 범위이다.
- [0293] 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 또한 선택적인 처리 단계에 의해 얻어질 수 있는 미네랄 충전제 생성물은 BET 질소법에 의해 측정되는 비표면적이 0.1 내지 20.0 m²/g 및 더 바람직하게는 3.0 내지 14.0 m²/g 범위이다.
- [0294] 본 발명에 따른 공정에 의해, 낮은 총 휘발물질 함량 및, 특히, 높은 휘발물질 발생 온도가 달성될 수 있다.
- [0295] 일 실시양태에서, 본 발명에 따른 미네랄 충전제 생성물은 휘발물질 발생 온도가 200℃ 이상, 바람직하게는 230℃ 이상, 및 더 바람직하게는 250℃ 이상일 수 있다. 이들 값은 게다가 본 발명에 따른 공정의 단계 d)의 미세 미네랄 충전제, 건조 단계 e)의 건조된 미네랄 충전제 및 선택적인 처리 단계에 의해 얻어질 수 있는 생성물을 지칭한다.
- [0296] 본 발명의 미네랄 충전제 생성물은 중합체 조성물에서, 제지, 페이퍼 코팅, 농업 분야, 페인트, 접착제, 실런트, 건축 분야, 및/또는 화장품 분야에서 사용될 수 있으며, 바람직하게는 상기 미네랄 충전제 생성물은 중합체 조성물에서 사용된다.
- [0297] 미네랄 충전제 생성물이 낮은 수분 흡수 민감성을 가지기 때문에, 이는 코팅된 페이퍼의 인쇄 성질을 조정하기 위해 페이퍼 코팅에 유리하게 사용될 수 있다. 게다가, 미네랄 충전제 생성물은 또한 옥외용 페인트 및 옥실 페인트에 사용될 수 있으며 이는 이러한 페인트로 처리된 표면 상에서 흰곰팡이(mildew) 성장을 감소시킬 수 있다.
- [0298] 다수의 앞서 언급된 응용분야(예를 들어, 코팅 또는 페인트를 위해)는 본 발명에 따른 공정에 의해 얻어질 수 있는 미네랄 충전제 생성물을 포함하는 수성 슬러리의 제조를 수반한다. 이러한 수성 슬러리는, 상기 슬러리의 총 중량을 기준으로 예를 들면, 10.0 내지 85.0 중량%의 고형분 함량을 가진 슬러리를 얻기 위해 본 발명의 미네랄 충전제 생성물로부터 물을 첨가하여 용이하게 제조될 수 있다.
- [0299] 중합체 응용분야에서 본 발명에 따른 미네랄 충전제 생성물의 충전제 재료로서의 사용이 또한 특히 유리할 수 있다. 예를 들면, 상기 충전제는 열가소성 중합체, 예컨대 폴리비닐 클로라이드, 폴리올레핀, 및 폴리스티렌에 사용될 수 있으며 이는 통상적인 탄산칼슘 충전제에 비해 증가된 충전제 부하(load)를 허용할 수 있다.
- [0300] 또한, 미네랄 충전제 생성물은 (예컨대, 물에 대해 측정된 증가된 접촉각에 의해 반영된) 표면의 소수성을 증가시키기 위하여 중합체 물품, 예컨대 호일의 표면상에 도포될 수 있는 중합체 코팅에 사용될 수도 있다.
- [0301] 일 실시양태에 따르면, 미네랄 충전제 생성물은 중합체 조성물에서 사용되며, 이때 상기 중합체 조성물은 하기를 포함한다:
- [0302] a) 적어도 하나의 중합체 수지; 및
- [0303] b) 상기 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 90.0 중량%, 바람직하게는 1.0 내지 85.0 중량%, 및 더 바람직하게는 2.0 내지 45.0 중량%의 본 발명에 따른 공정에 의해 얻어질 수 있는 미네랄 충전제 생성물.
- [0304] 또 다른 실시양태에 따르면, 상기 적어도 하나의 중합체 수지는 열가소성 수지이고, 바람직하게는 폴리올레핀,

폴리비닐클로라이드, 또는 폴리스티렌이다.

- [0305] 또 다른 실시양태에 따르면, 상기 적어도 하나의 중합체 수지는 폴리올레핀이고, 바람직하게는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌이다.
- [0306] 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 상기 적어도 하나의 중합체 수지는 폴리비닐클로라이드이다.
- [0307] 그 밖의 또 다른 실시양태에 따르면, 상기 적어도 하나의 중합체 수지는 폴리스티렌이다.
- [0308] 본 발명의 중합체 조성물은 취입 필름, 시트, 또는 파이프 프로파일의 제조를 비롯한 다수의 공정에서, 파이프, 프로파일, 케이블, 섬유 등의 압출과 같은 공정에서, 그리고 압축 성형, 사출 성형, 열성형, 취입 성형, 회전 성형 등에서 사용될 수 있다.
- [0309] 이러한 관점에서, 상기 중합체 조성물은 중합체 물품의 제조에 직접 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시양태에서, 중합체 조성물은 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%, 바람직하게는 5 내지 45 중량% 및 가장 바람직하게는 10 내지 40 중량%의 양으로 미네랄 충전제 생성물을 포함한다.
- [0310] 대안적인 실시양태에서, 중합체 조성물은 마스터배치로서 사용될 수 있다.
- [0311] "마스터배치" 라는 용어는 최종 적용 산물을 제조하는데 사용되는 중합체 조성물에서의 농도보다 높은 미네랄 충전제 생성물의 농도를 갖는 조성물을 지칭한다. 다시 말하면, 마스터배치는 예컨대 최종 적용 산물을 제조하는데 적절한 중합체 조성물을 얻기 위해 추가로 희석된다.
- [0312] 예를 들면, 마스터배치로서 사용되기에 적절한 본 발명에 따른 중합체 조성물은 중합체 조성물의 총 중량을 기준으로 50 내지 95 중량%, 바람직하게는 60 내지 95 중량%, 및 더 바람직하게는 70 내지 95 중량%의 양으로 미네랄 충전제 생성물을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0313] **실시예**
- [0314] 본 발명의 범위와 대상은 본 발명의 실시양태를 예시하기 위한 하기의 실시예를 기초로 하면 더욱 잘 이해될 수 있다. 그러나, 이들은 어떠한 식으로든 청구범위의 범위를 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다.
- [0315] 중량 평균 분자량 M_w
- [0316] 본원에서 사용되는 중량 평균 분자량 M_w 는 하기와 같이 GPC(SEC)를 이용하여 결정될 수 있다:
- [0317] 90 mg의 건조 중합체에 상응하는 샘플을 10 ml의 플라스크 내로 주입하고, 적어도 1 ml의 5 M 수성 NaOH를 pH 값이 48시간 이내에 0.3 pH 단위 이하로 변할 때까지 첨가한다. 추가의 0.04 중량%의 디메틸포름아미드를 갖는 이동상을 총 질량 10 g에 도달할 때까지 첨가한다. pH 9에서 이동상의 조성은 하기와 같다: 0.05 M NaHCO_3 , 0.1 M NaNO_3 , 0.02 M 트리에탄올아민, 0.03 중량%의 NaN_3 .
- [0318] SEC 장비는 등용매 Waters™ 515 타입 펌프, 0.8 ml/min으로 설정된 유속, Waters™ 717+ 샘플 교환기, 길이가 6 cm이고 내부 직경이 40 mm인 프리컬럼 타입 가드 컬럼 울트라히드로겔(Guard Column Ultrahydrogel) Waters™, 이어서 길이가 30 cm이고 내부 직경이 7.8 mm인 선형 컬럼 타입 울트라히드로겔 Waters™ 를 포함하는 킬론으로 구성된다.
- [0319] 검출은 Waters™ 410 시차 굴절계로 수행된다. 킬론을 60°C의 온도로 가열하고 굴절계를 45°C의 온도로 가열한다.
- [0320] SEC는 폴리머 스탠다드 서비스(Polymer Standard Service)에 의해 공급되는 2,000 내지 $1 \cdot 10^6$ g/mol의 최대 분자량 및 1.4 내지 1.7의 다분산 지수를 갖는 일련의 나트륨 폴리아크릴레이트 표준 물질을 사용하고, 추가로 5,600 g/mol의 평균 분자량과 2.4의 다분산 지수의 나트륨 폴리아크릴레이트를 사용하여 보정된다.
- [0321] 보정 그래프는 선형 타입이며, 유속 마커(디메틸포름아미드)를 사용하여 얻어지는 수정분을 감안한다.
- [0322] 휘발물질의 측정

- [0323] 본 출원의 목적상, 미네랄 충전제와 관련하여 25℃ 내지 350℃의 온도 범위에 걸쳐 발생하는 "총 휘발물질"이 열중량(TGA) 곡선 상에서 관측한 일정 온도 범위에 걸친 미네랄 충전제 샘플의 질량 손실(%)에 의해 특징지어진다.
- [0324] TGA 분석 방법은 질량 손실과 휘발물질 발생 온도에 대한 매우 정확한 정보를 제공한다. 이 방법은 당업자에게 잘 알려져 있으며, 예를 들어, 문헌 ["Principles of Instrumental analysis", 5th edition, Skoog Holler Nieman, 1998, chapter 31, pp. 798-800]에 기술되어 있다. 본 발명에서, 열중량 분석(TGA)은 70 ml/min의 공기 흐름 하에 20℃/min의 속도로 500±50 mg의 샘플과 25℃ 내지 350℃의 스캐닝 온도에 기초한 메틀러 톨레도 (Mettler Toledo) TGA 851을 사용하여 수행된다.
- [0325] "휘발물질 발생 온도"는 TGA 곡선의 분석에 의하여 하기와 같이 결정될 수 있다: TGA 곡선의 제1 도함수를 수득하여 150℃ 내지 350℃ 사이에서의 변곡점을 확인한다. 수평선에 대해 45° 보다 큰 탄젠트 기울기 값을 갖는 이들 변곡점 중에서, 200℃ 초과와 최저 관련 온도를 가진 것을 확인한다. 제1 도함수 곡선의 가장 낮은 변곡점과 관련된 온도가 "휘발물질 발생 온도"이다.
- [0326] 입자 크기 분포
- [0327] 본 출원의 목적상, 마이크로메리틱스 인스트루먼트 코퍼레이션 (Micromeritics Instrument Corporation)의 SedigraphTM 5100 기구를 사용하여 이루어진 측정에 기초하여 100 μm 미만인 입자 크기, 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 및 추가 입도분석 특징을 확인한다. 이 방법과 기구는 당업자에게 공지되어 있으며, 충전제와 안료의 입자 크기를 결정하는데 통상적으로 사용된다. 0.1 중량% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 수용액 중에서 측정을 수행한다. 샘플을 고속 교반기 및 초음파를 이용하여 분산시킨다. 표면 처리된 생성물의 경우, 처리된 카보네이트 샘플을 분산시키기 전에 추가 0.5 g의 계면활성제(코닥사의 Photo-Flo 200[®])를 0.1 중량% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 용액 50 ml에 첨가했다.
- [0328] 입자 크기가 100 μm보다 큰 경우에는, 분할 체질(fractional sieving)을 사용하여 입도분석 특징을 확인한다.
- [0329] 재료의 BET 비표면적
- [0330] 본 문헌 전반에 걸쳐서, 미네랄 충전제의 비표면적(m^2/g 으로 표시됨)은 당업자에게 잘 알려진 (흡수 기체로서 질소를 사용하는) BET 방법을 사용하여 결정된다(ISO 9277:1995). 미네랄 충전제의 총 표면적(m^2)은 미네랄 충전제의 비표면적(m^2/g)과 질량(g)을 곱함으로써 얻을 수 있다.
- [0331] 수분 흡수 민감성
- [0332] 본원에서 언급된 재료의 수분 흡수 민감성은 +23℃(±2℃)의 온도에서 2.5시간 동안 10%와 85%의 상대 습도의 분위기에 각각 노출시킨 후 수분 mg/g으로 결정된다. 이러한 목적을 위해, 샘플을 먼저 10% 상대 습도 분위기에 2.5시간 동안 유지시킨 후, 분위기를 85% 상대 습도로 변화시켜 샘플을 2.5시간 동안 더 유지한다. 이후, 10%와 85% 상대 습도 사이에서의 중량 증가를 이용하여 수분 흡수를 mg 수분/g 샘플로서 산출한다.
- [0333] 비표면적(m^2)(BET 방법)으로 나뉜 수분 흡수 민감성(mg/g)은 mg/m^2 샘플 로서 표시되는 "정규화된 수분 흡수 민감성"에 해당한다.
- [0334] 총 수분 함량
- [0335] 본원에서 사용되는 총 수분 함량은 220℃의 오븐에서 10분간 수분을 제거하고 100 ml/min의 건조 질소를 사용하여 10분간 KF 전량계(메틀러 오븐 DO 0337과 결합시킨 메틀러 톨레도 전량 KF 적정계 C30) 내로 이를 계속 통과시키는 칼 피셔 전량 적정법(Karl Fischer coulometric titration method)에 따라 측정된다. 물을 사용한 보정 곡선을 기록하여야 하고, 샘플 없이 10분간 질소 흐름의 블랭크를 고려해야 한다.
- [0336] 재료
- [0337] * 분쇄제 A
- [0338] MPG = 모노프로필렌 글리콜.
- [0339] * 분쇄제 B
- [0340] 크레이 밸리(Cray Valley) SMA 1000HNa = 미국 소재의 크레이 밸리 엘엘씨(Cray Valley LLC)에서 시판되는

100% 나트륨 중화된, 가수분해된 스티렌-무수말레인산 공중합체의 수용액; 대략적인 분자량 $M_w = 5,000$ g/mol; 단량체 단위 비율 (S:MA) = 1:1; 40.4 중량% 분쇄제 함량; pH = 8.5.

- [0341] * 분쇄제 C
- [0342] 크레이 벨리 SMA 1000 = 미국 소재의 크레이 벨리 엘엘씨에서 시판되는 파우더형 스티렌-무수말레인산 공중합체; 대략적인 분자량 $M_w = 5,000$ g/mol; 단량체 단위 비율 (S:MA) = 1:1.
- [0343] * 분쇄제 D
- [0344] 크레이 벨리 SMA 3000HNa = 미국 소재의 크레이 벨리 엘엘씨에서 시판되는 100% 나트륨 중화된, 가수분해된 스티렌-무수말레인산 공중합체의 수용액; 대략적인 분자량 $M_w = 9,500$ g/mol; 단량체 단위 비율 (S:MA) = 3:1; 24.4 중량% 분쇄제 함량; pH = 8.6.
- [0345] * 분쇄제 E
- [0346] 크레이 벨리 SMA EF-30 = 미국 소재의 크레이 벨리 엘엘씨에서 시판되는 파우더형 스티렌-무수말레인산 공중합체; 대략적인 분자량 $M_w = 9,500$ g/mol; 단량체 단위 비율 (S:MA) = 3:1.
- [0347] * 분쇄제 F
- [0348] 크레이 벨리 SMA EF-40 = 미국 소재의 크레이 벨리 엘엘씨에서 시판되는, 스티렌-무수말레인산 공중합체로부터 제조되는 아세톤 중의 용액; 대략적인 분자량 $M_w = 11,000$ g/mol; 단량체 단위 비율 (S:MA) = 4:1; 33.0 중량% 분쇄제 함량.
- [0349] * 분쇄제 G
- [0350] 크레이 벨리 SMA 17352 = 미국 소재의 크레이 벨리 엘엘씨에서 시판되는, 파우더 형태의 부분 에스테르화된 스티렌-무수말레인산 공중합체; 대략적인 분자량 $M_w = 7,000$ g/mol; 산 가: 270 mg KOH/g.
- [0351] * 분쇄제 H
- [0352] 크레이 벨리 SMA 1440 = 미국 소재의 크레이 벨리 엘엘씨에서 시판되는, 파우더 형태의 부분 에스테르화된 스티렌-무수말레인산 공중합체; 대략적인 분자량 $M_w = 7,000$ g/mol; 산 가: 185 mg KOH/g.
- [0353] 일반 과정
- [0354] 대략 5 cm의 평균 직경을 가진 이탈리아 대리석을 해머밀을 사용하여 파쇄했다. 파쇄된 재료의 크기 분포를 체질에 의해 결정하고 이를 본원에서 하기 표 1에서 제공한다.
- [0355] 파쇄된 재료를 분쇄 직전 앞서 요약한 분쇄제들 중 하나와 접촉시키고 콘크리트 믹서에서 적어도 10분간 혼합했다.
- [0356] 얻어진 재료를 이후 16 mm의 평균 직경을 가진 100 kg의 원통형 철 분쇄 볼을 사용하는 볼밀(HosokawaTM 볼밀 S.O. 80/32)로 보내어 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 이 1.0 μm 이하인 분쇄된 재료를 얻었다.
- [0357] 분쇄 챔버의 배출구에는 Alpine TurboplexTM 100 ATP 분류기로 배출하는 20 x 5 mm의 개구가 갖춰져 있다. 분류기는 원하는 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 을 갖는 미립 분획을 회수하도록 조절되었다. 상기 원하는 값보다 큰 중량 중앙 입자 크기 d_{50} 을 가진 나머지 조립 재료는 밀 공급물로 되돌려진다.
- [0358] 건식 분쇄를 연속 방식으로 실시했으며, 이때 대략 15 kg의 재료가 시스템 내에 일정하게 존재했다. 이에, 밀 공급물에는, 시스템을 떠나는 미립 분획의 양과 동일한 파쇄된 재료 및/또는 분류 단계 재료에서 나온 조립 분획 재료의 양을 연속적으로 공급했다.
- [0359] 분쇄 능력 및 분쇄 에너지를 모니터링함으로써 적합한 품질을 가진 재료의 일정 양이 회수될 수 있을 때까지 시스템을 작동시켰다. 분쇄 챔버를 80°C의 일정한 온도로 가열한다.

표 1

[0360]

입자 크기 분율	중량%
> 1 mm	28.3
0.5 내지 1 mm	8.7
200 내지 500 μm	18.3
100 내지 200 μm	18.1
50 내지 100 μm	11.6
< 50 μm	15.0

표 1: 파쇄된 대리석의 입자 크기 분포

표 2

[0361]

실시예 번호	분쇄제 타입	분쇄제 [ppm]	처리량 [kg/h]	입자 크기 분포		
				d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{98} [μm]
1	A	1'500	1.6	0.34	1.02	3.4
2	B	1'500	2.3	0.30	0.92	5.3
3	C	1'500	2.6	0.31	0.93	3.6
4	D	1'500	2.5	0.32	0.92	3.1
5	E	1'500	2.2	0.34	1.00	3.4
6	F	1'500	2.7	0.35	1.03	3.1
7	B	7'500	3.2	0.34	1.11	3.5
8	G	1'500	2.9	0.31	0.93	2.14
9	H	1'500	3.2	0.31	0.95	2.10

표 2: 공정 처리량 및 분쇄 후의 입자 크기

표 3

[0362]

실시예 번호	분쇄제 타입	분쇄제 [ppm]	최종 생성물
			휘발물질 발생 [$^{\circ}\text{C}$]
1	A	1'500	178
2	B	1'500	336
3	C	1'500	337
4	D	1'500	341
5	E	1'500	383
6	F	1'500	380
7	B	7'500	320
8	G	1'500	359
9	H	1'500	381

표 3: 휘발물질 발생 온도

[0363]

이들 실시예는 분쇄제의 부재하에 또는 통상적인 분쇄제를 사용하여 수행되는 공정과 비교해 본 발명에 따른 공정에서 개선된 분쇄 성능(즉, 증가된 처리량)을 보여준다.