



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104428464 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 04

(21) 申请号 201380037396. 0

D21H 19/44(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 07. 10

D21H 21/14(2006. 01)

(30) 优先权数据

C01F 11/18(2006. 01)

12176392. 4 2012. 07. 13 EP

C09C 1/02(2006. 01)

61/673, 811 2012. 07. 20 US

C08K 3/20(2006. 01)

C09C 3/10(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

D21H 19/42(2006. 01)

2015. 01. 13

D21H 19/14(2006. 01)

(86) PCT国际申请的申请数据

审查员 李轲

PCT/EP2013/064537 2013. 07. 10

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/009396 EN 2014. 01. 16

(73) 专利权人 欧米亚国际集团

地址 瑞士奥夫特林根

(72) 发明人 塞缪尔·伦奇 马西亚斯·布里

帕特里克·A·C·加纳

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 顾晋伟 刘媛

(51) Int. Cl.

D21H 17/69(2006. 01)

D21H 19/38(2006. 01)

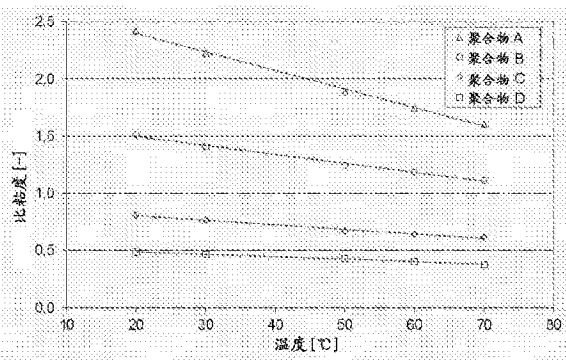
权利要求书2页 说明书20页 附图1页

(54) 发明名称

在升高温度下具有改善流变稳定性的含碳酸钙材料的高固体和低粘度水性浆料

(57) 摘要

本发明涉及在升高温度下具有改善流变稳定性的水性浆料。所述浆料包含含碳酸钙材料和至少一种梳形聚合物。



1. 一种在升高温度下具有改善流变稳定性的水性浆料,其包含:
含碳酸钙材料,和
至少一种梳形聚合物,
其中所述至少一种梳形聚合物在20°C下在45g/L的聚合物浓度下测量的比粘度与所述聚合物在70°C下测量的比粘度相差比粘度差 $\Delta \eta_{sp}$,其中 $\Delta \eta_{sp}$ 的绝对值为0.15至0.5,
所述至少一种梳形聚合物在水中测量的浊点不在20°C与95°C之间,并且
所述至少一种梳形聚合物的比电荷为在pH=8下-10C/g至-600C/g,并且
其中所述水性浆料的粘度在20°C下和在90°C下测量为25mPa·s至1000mPa·s。
2. 根据权利要求1所述的水性浆料,其中所述含碳酸钙材料中碳酸钙的量为基于所述含碳酸钙材料的总重量的至少80重量%。
3. 根据权利要求1或2所述的水性浆料,其中所述含碳酸钙材料的重量中值粒径 d_{50} 为0.1 μ m至100 μ m。
4. 根据权利要求1至2中任一项所述的水性浆料,其中所述含碳酸钙材料是研磨碳酸钙(GCC)、沉淀碳酸钙(PCC)或其混合物。
5. 根据权利要求1至2中任一项所述的水性浆料,其中所述水性浆料的固体含量为基于所述水性浆料的总重量的45重量%至82重量%。
6. 根据权利要求1至2中任一项所述的水性浆料,其中所述水性浆料的pH为7至12。
7. 根据权利要求1至2中任一项所述的水性浆料,其中所述至少一种梳形聚合物的比电荷为在pH=8下-10C/g至-500C/g。
8. 根据权利要求1至2中任一项所述的水性浆料,其中所述至少一种梳形聚合物的特性粘度为5mL/g至100mL/g。
9. 根据权利要求1至2中任一项所述的水性浆料,其中所述至少一种梳形聚合物的浊点不在25°C与90°C之间。
10. 根据权利要求1至2中任一项所述的水性浆料,其中所述至少一种梳形聚合物以基于所述浆料中固体的总重量的0.01重量%至10重量%的量存在。
11. 根据权利要求1至2中任一项所述的水性浆料,其中所述至少一种梳形聚合物存在的量使得所得水性浆料的粘度在20°C下和在90°C下测量为25mPa·s至800mPa·s。
12. 根据权利要求1至2中任一项所述的水性浆料,其中所述水性浆料不包含比电荷在pH=8下大于-500C/g的添加剂。
13. 根据权利要求1至2中任一项所述的水性浆料,其中所述水性浆料在40°C下的粘度等于或高于在90°C下的粘度。
14. 根据权利要求1至2中任一项所述的水性浆料,其中所述水性浆料在升高温度下在至少30分钟中具有改善的流变稳定性。
15. 一种用于制造在升高温度下具有改善流变稳定性的水性浆料的方法,其包括以下步骤:
 - a)提供含碳酸钙材料,
 - b)提供水,
 - c)提供至少一种梳形聚合物,其中所述至少一种梳形聚合物在20°C下在45g/L的聚合物浓度下测量的比粘度与所述

聚合物在70℃下测量的比粘度相差比粘度差 $\Delta\eta_{sp}$,其中 $\Delta\eta_{sp}$ 的绝对值为0.15至0.5,

所述至少一种梳形聚合物在水中测量的浊点不在20℃与95℃之间,并且

所述至少一种梳形聚合物的比电荷为在pH=8下-10C/g至-600C/g,

d)将步骤a)的所述含碳酸钙材料与步骤b)的所述水混合,

e)在步骤d)之前和/或期间和/或之后将步骤c)的所述至少一种梳形聚合物与所述含碳酸钙材料混合,

其中所述至少一种梳形聚合物添加的量使得所述水性浆料的粘度在20℃下和在90℃下测量为25mPa·s至1000mPa·s。

16.根据权利要求15所述的方法,其还包括在步骤d)和/或e)期间和/或之后在50℃至120℃下加热步骤d)和/或e)的混合物的附加步骤。

17.根据权利要求16所述的方法,其中在加热期间浓缩和/或研磨步骤d)和/或e)的所述混合物。

18.根据权利要求15至17中任一项所述的方法,其中在步骤d)中不添加分散剂到所述水性浆料中。

19.根据权利要求1至14中任一项所述的水性浆料在纸、塑料、涂料、混凝土和/或农业应用中的用途。

20.根据权利要求1至14中任一项所述的水性浆料在漆中的用途。

21.根据权利要求19所述的水性浆料的用途,其中所述水性浆料用于造纸机的湿部工艺,用于卷烟纸、板材和/或涂料应用,或作为载体用于轮转凹版印刷和/或胶版印刷和/或喷墨印刷和/或柔性版印刷和/或电子摄影术和/或装饰表面;或者所述水性浆料用于减少植物叶片的日光和UV暴露。

22.根据权利要求21所述的水性浆料的用途,其中所述水性浆料作为载体用于连续喷墨印刷。

23.一种用于制造复合颗粒的方法,其包括根据权利要求15至18中任一项所述的方法的步骤a)至e)以及干燥所得浆料的附加步骤f)。

24.复合颗粒,其包含含碳酸钙材料和至少一种梳形聚合物,所述复合颗粒通过根据权利要求23所述的方法获得。

25.根据权利要求24所述的复合颗粒在纸、塑料、涂料、混凝土和/或农业应用中的用途。

26.根据权利要求24所述的复合颗粒在漆中的用途。

27.根据权利要求25所述的复合颗粒的用途,其中所述复合颗粒用于造纸机的湿部工艺,用于卷烟纸、板材和/或涂料应用,或作为载体用于轮转凹版印刷和/或胶版印刷和/或喷墨印刷和/或柔性版印刷和/或电子摄影术和/或装饰表面;或者所述复合颗粒用于减少植物叶片的日光和UV暴露。

28.根据权利要求27所述的复合颗粒的用途,其中所述复合颗粒作为载体用于连续喷墨印刷。

在升高温度下具有改善流变稳定性的含碳酸钙材料的高固体和低粘度水性浆料

[0001] 本发明涉及含碳酸钙材料的水性浆料,并且更具体地涉及在升高温度下具有改善流变稳定性的水性浆料,其包含含碳酸钙材料和至少一种梳形聚合物。

[0002] 新研磨的非分散性碳酸钙具有带弱正电荷的表面和约8至9的pH值。然而,在含碳酸钙材料的水性浆料的制备中,技术人员经常需要选择并引入添加剂以调节这些浆料的一种或更多种特征。例如,如果添加相应的分散剂,则仅可加工高固体含量的低粘度浆料。在进行添加剂选择时,技术人员必须记住:该添加剂应是成本有效的并且不应在浆料的运输、加工及应用期间导致不需要的下游相互作用或效应。

[0003] 添加分散剂例如聚丙烯酸钠或聚磷酸钠尤其影响浆料中碳酸钙颗粒的表面电荷,因为其在颗粒上产生负电荷。如US 5,171,409 A1所述,该效应可用于从浆体中分离固体颗粒。此外,例如EP 0 542 643 A1和EP 0 380 430 A1中也描述了该效应。

[0004] 然而,这样的含分散碳酸钙的浆料可在其后续应用如造纸或纸张涂布期间产生麻烦。在造纸中,专家面临着在造纸期间填料滞留在纸幅(paper web)中的问题。使用聚丙烯酸钠分散的颜料颗粒表面上的高阴离子电荷可导致将这些颗粒固定在阴离子木材或纤维素纤维上的问题。因此,需要通过添加阳离子添加剂来中和颗粒,但是同时不使纤维素纤维聚集,这可导致更差的纸形成,例如,所形成纸的不均匀性和混浊。

[0005] 这个问题随含碳酸钙浆料的固体含量增加而变得更糟,并且在具有高固体含量的含碳酸钙浆料(即,固体含量为基于浆料的总重量大于45重量%的浆料)中尤为显著。浆料中的固体含量越高,在浆料中达到适用于进一步使用和生产的粘度值的分散剂要求就越高,进而导致了颗粒表面上的高阴离子电荷。在纸张涂布中,技术人员已知,具有高离子电荷的含碳酸钙高固体浆料在聚合粘合剂存在下具有絮凝(也称为空缺絮凝(depletion flocculation))的风险。因此,絮凝的涂料颜色失去了粘合力 and 光泽。

[0006] WO 2004/041882 A1和WO 2004/041883 A1中描述了本领域已知的控制和克服高电荷颗粒表面的这类问题的一种可能性,其公开了使用梳形聚合物的研磨矿物质如碳酸钙的弱离子水性浆料。此外,WO 2010/018432 A1中描述了制备沉淀碳酸钙以实现低电荷含丙烯酸酯或顺丁烯二酸酯(maleinate)的梳形聚合物的方法。

[0007] 虽然使用这样的梳形聚合物来稳定含碳酸钙高固体浆料的粘度,但是专家仍面临着这些浆料在升高温度下缺乏流变稳定性的问题。因为当今需要工业通过研磨和分散在工业上生产含碳酸钙材料,所以浆料因研磨机和分散器所导致的剪切诱导能量而变得非常热。温度可远远高于65°C,例如70°C至105°C。此外,有可能浆料必须在储存之前或期间加热例如以将浆料灭菌,或者使浆料在后续加工期间达到高温。根据情况,浆料可达到65°C或更高的温度。在这样的温度下,粘度可急剧增加。然而,如果在生产期间用于控制粘度的添加剂在该温度下劣化,则机器被阻塞并且存在损坏生产单元(例如研磨单元)的高风险。在这种情况下,必须对产品进行连续冷却以克服设备的阻塞和损坏,否则生产力必定降低。这是耗能极高且成本高的。此外,如果用于稳定水性浆料的添加剂在高温下劣化,则颗粒可絮凝,导致所谓的空缺絮凝。

[0008] 因此,需要控制、减少或防止包含含碳酸钙材料的浆料在升高温度下(例如,在高于65°C的温度下)粘度增加的改良添加剂。此外,需要提供使含碳酸钙材料高固体水性浆料在升高温度下稳定的添加剂。

[0009] 此外,需要提供不以不可接受的方式影响浆料的其他物理性质(例如颗粒表面的电导率和表面电荷)的添加剂。还需要提供含碳酸钙材料的水性浆料,其为流体,并因此即使在更高温度下也可包含非常高量的碳酸钙固体。

[0010] 出乎意料地发现,通过在包含含碳酸钙材料的水性浆料中使用至少一种梳形聚合物解决前述及其他目的,其中所述至少一种梳形聚合物在20°C下在45g/l的聚合物浓度下测量的比粘度与所述聚合物在70°C下在相同聚合物浓度下测量的比粘度相差比粘度差 $\Delta \eta_{sp}$,其中 $\Delta \eta_{sp}$ 的绝对值为0.15至0.5,所述至少一种梳形聚合物在水中测量的浊点不在20°C与95°C之间,并且所述至少一种梳形聚合物的比电荷为在pH 8下-10C/g至600C/g。

[0011] 本发明人出乎意料地发现,使用具有上述三个特征(比粘度差 $\Delta \eta_{sp}$ 、在限定温度范围中无浊点以及在限定范围中的比电荷)的组合的至少一种梳形聚合物尤其有利于提供在升高温度下具有改善流变稳定性的含碳酸钙水性浆料。具有上述特征的梳形聚合物可降低这种浆料的热敏感性,并且这样可预防浆料在升高温度下(例如,在高于65°C的温度下)的生产及应用期间不需要的粘度增加。

[0012] 根据本发明的一个方面,提供了在升高温度下具有改善流变稳定性的水性浆料,其包含:

[0013] 含碳酸钙材料,以及

[0014] 至少一种梳形聚合物,

[0015] 其中所述至少一种梳形聚合物在20°C下在45g/l的聚合物浓度下测量的比粘度与所述聚合物在70°C下测量的比粘度相差比粘度差 $\Delta \eta_{sp}$,其中 $\Delta \eta_{sp}$ 的绝对值为0.15至0.5,

[0016] 所述至少一种梳形聚合物在水中测量的浊点不在20°C与95°C之间,并且

[0017] 所述至少一种梳形聚合物的比电荷为在pH 8下-10C/g至600C/g,并且

[0018] 其中所述水性浆料的粘度在20°C下和在90°C下测量为25mPa·s至1000mPa·s。

[0019] 根据本发明的另一个方面,提供了一种用于制造在升高温度下具有改善流变稳定性的水性浆料的方法,其包括以下步骤:

[0020] a)提供含碳酸钙材料,

[0021] b)提供水,

[0022] c)提供至少一种梳形聚合物,

[0023] 其中至少一种梳形聚合物在20°C下在45g/l的聚合物浓度下测量的比粘度与聚合物在70°C下测量的比粘度相差比粘度差 $\Delta \eta_{sp}$,其中 $\Delta \eta_{sp}$ 的绝对值为0.15至0.5,

[0024] 至少一种梳形聚合物在水中测量的浊点不在20°C与95°C之间,并且至少一种梳形聚合物的比电荷为在pH 8下-10C/g至-600C/g,

[0025] d)将步骤a)的含碳酸钙材料与步骤b)的水混合,

[0026] e)在步骤d)之前和/或期间和/或之后将步骤c)的至少一种梳形聚合物与含碳酸钙材料混合,

[0027] 其中至少一种梳形聚合物添加的量使得水性浆料的粘度在20°C下和在90°C下测量为25mPa·s至1000mPa·s。

[0028] 根据本发明的又一个方面,提供了一种用于制造复合颗粒的方法,其包括用于制造在升高温度下具有改善流变稳定性的水性浆料的本发明方法的步骤a)至e),以及干燥所得浆料的附加步骤f)。通过该方法产生的复合颗粒在再分散于水中时显示出降低的热敏感性。

[0029] 根据本发明的再一个方面,提供了可通过用于制造复合颗粒的本发明方法获得的复合颗粒。

[0030] 根据本发明的再一个方面,提供了本发明水性浆料在纸、塑料、漆、涂料、混凝土和/或农业应用中的用途,其中所述水性浆料优选地用于造纸机的湿部工艺,用于卷烟纸、板材和/或涂料应用,或作为载体用于轮转凹版印刷和/或胶版印刷和/或喷墨印刷和/或连续喷墨印刷和/或柔性版印刷和/或电子摄影术和/或装饰表面;或者所述水性浆料用于减少植物叶片的日光和UV暴露。

[0031] 根据本发明的再一个方面,提供了本发明复合颗粒在纸、塑料、漆、涂料、混凝土和/或农业应用中的用途,其中所述复合颗粒优选地用于造纸机的湿部工艺,用于卷烟纸、板材和/或涂料应用,或作为载体用于轮转凹版印刷和/或胶版印刷和/或喷墨印刷和/或连续喷墨印刷和/或柔性版印刷和/或电子摄影术和/或装饰表面;或者所述复合颗粒用于减少植物叶片的日光和UV暴露。

[0032] 在相应的从属权利要求中限定了本发明的有利实施方案。

[0033] 根据一个实施方案,含碳酸钙材料中碳酸钙的量为基于含碳酸钙材料的总重量的至少80重量%,优选至少95重量%,更优选97重量%至100重量%,并且最优选98.5重量%至99.95重量%。

[0034] 根据另一个实施方案,含碳酸钙材料的重量中值粒径 d_{50} 为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$,优选 $0.25\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$,更优选 $0.3\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$,并且最优选 $0.4\mu\text{m}$ 至 $3.0\mu\text{m}$ 。根据另一个实施方案,含碳酸钙材料是研磨碳酸钙(GCC)、沉淀碳酸钙(PCC)或其混合物。

[0035] 根据另一个实施方案,水性浆料的固体含量为基于水性浆体的总重量的45重量%至82重量%,优选60重量%至78重量%,并且更优选70重量%至78重量%。根据另一个实施方案,水性浆料的pH为7至12,优选7.5至11,并且更优选8.5至10。

[0036] 根据另一个实施方案,至少一种梳形聚合物的比电荷为在pH 8下 -10C/g 至 -500C/g ,优选在pH 8下 -10C/g 至 -300C/g ,并且更优选在pH 8下 -10C/g 至 -100C/g 。根据另一个实施方案,至少一种梳形聚合物的特性粘度为 5ml/g 至 100ml/g ,优选 7ml/g 至 80ml/g ,并且最优选 8ml/g 至 20ml/g 。根据另一个实施方案,至少一种梳形聚合物的浊点不在 25°C 与 90°C 之间,并且优选地浊点不在 30°C 与 85°C 之间。

[0037] 根据另一个实施方案,至少一种梳形聚合物以基于浆料中固体的总重量的0.01重量%至10重量%,优选0.05重量%至5重量%,更优选0.1重量%至3.0重量%,甚至更优选0.2重量%至2.0重量%,并且最优选0.25重量%至1.5重量%或0.5重量%至1.25重量%的量存在。根据另一个实施方案,至少一种梳形聚合物存在的量使得所得水性浆料的粘度在 20°C 下和在 90°C 下测量为 $25\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $800\text{mPa}\cdot\text{s}$,优选地在 20°C 下和在 90°C 下测量为 $30\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $500\text{mPa}\cdot\text{s}$,并且最优选地在 20°C 下和在 90°C 下测量为 $35\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $300\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0038] 根据另一个实施方案,水性浆料不包含比电荷在pH 8下大于 -500C/g 的添加剂。根据另一个实施方案,水性浆料在 40°C 下的粘度等于或高于在 90°C 下的粘度。根据另一个实

施方案,水性浆料在升高温度下在至少30分钟中,优选在至少1小时中,更优选在至少12小时中,甚至更优选在至少24小时中,并且最优选在至少1周中具有改善的流变稳定性。

[0039] 根据另一个实施方案,本发明方法还包括在步骤d)和/或e)期间和/或之后在50℃至120℃,优选60℃至110℃,并且最优选70℃至105℃下加热步骤d)和/或e)的混合物的附加步骤。根据另一个实施方案,在加热期间浓缩和/或研磨步骤d)和/或e)的混合物。根据又一个实施方案,在步骤d)中不向水性浆料中添加分散剂。

[0040] 为了本发明的目的,术语“含碳酸钙材料”是指包含基于含碳酸钙材料的总重量的至少80重量%碳酸钙的材料。

[0041] 在本发明的含义中,“碳酸钙”包括研磨碳酸钙(GCC)和沉淀碳酸钙(PCC)。

[0042] 在本发明的含义中,“研磨碳酸钙”(GCC)是得自于天然来源例如石灰石、大理石、方解石或白垩的并且经湿式和/或干式处理例如研磨、筛选和/或分级(如通过旋风分离器或分级器)加工的碳酸钙。

[0043] 在本发明的含义中,“沉淀碳酸钙”(PCC)是合成材料,其一般通过二氧化碳与氢氧化钙(熟石灰)在水性环境中反应后沉淀或者通过钙源与碳酸盐源在水中沉淀来获得。此外,沉淀碳酸钙也可以是将例如钙和碳酸盐、氯化钙和碳酸钠引入水性环境中的产物。PCC可以是六方球方解石、方解石或霏石。

[0044] 在本发明的含义中,“悬浮体”或“浆料”包含不溶性固体和水以及任选的另一些添加剂,并且通常包含大量固体,因此更具粘性,并且密度比形成其的液体更高。

[0045] 在整个本文件中,含碳酸钙材料的“粒径”是由其粒径分布来描述。值 d_x 表示直径,相对于该直径按重量计x%的颗粒具有小于 d_x 的直径。这意指 d_{20} 值为20重量%的所有颗粒小于所述粒径,并且 d_{75} 值为75重量%的所有颗粒小于所述粒径。因此, d_{50} 值为重量中值粒径,即50重量%的所有颗粒大于或小于此粒径。出于本发明的目的,除非另有说明,否则粒径规定为重量中值粒径 d_{50} 。为了测定 d_{50} 值为0.4 μm 至2 μm 的颗粒的重量中值粒径 d_{50} 值,可使用来自公司Micromeritics,USA的Sedigraph5120装置。

[0046] 在本发明的含义中,碳酸钙产物的“比表面积(SSA)”定义为矿物颗粒的表面积除以矿物颗粒的质量。如本文所用的比表面积通过使用BET等温线(ISO 9277:1995)吸附来测量并且以 m^2/g 来表示。

[0047] 根据本发明的“电导率”应意指如根据下文实施例部分中所定义的测量方法所测量的含碳酸盐材料水性悬浮体的电导率。电导率以 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 来表示并且可在25℃下测量。

[0048] 出于本发明的目的,术语“梳形聚合物”是指构成支化聚合物子类的梳状聚合物。梳形聚合物是由包含具有多个三官能分支点的主链(也称为骨架)的梳形大分子构成的聚合物,线性侧链从每个分支点处发出并因此在平面投影中与梳样形状相似。(参见IUPAC, Compendium of Chemical Terminology,第2版(“Gold Book”))。

[0049] 术语“比电荷”是指特定量的聚合物中的电荷量,并且以在pH值为8时的C/g来表示。在带阴离子电荷的聚合物的情况下,比电荷可通过用阳离子聚合物滴定直到比电荷在pH值为8时变为零来测定。

[0050] 根据本发明,所述“在升高温度下具有改善流变稳定性”是指当将水性浆料暴露于升高温度时,该浆料的流变稳定性并且优选这种浆料的粘度没有显著变化。优选地,水性浆料的粘度在升高温度下保持为25 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 至1000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。在本发明的含义中,“升高温度”是

指高于室温的温度,即高于 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ 的温度。例如,术语“升高温度”是指高于 60°C 的温度,并且更优选地是指 65°C 至 105°C 的温度。例如,水性浆料的粘度在 20°C 和在 90°C 下测量为 $25\text{mPa} \cdot \text{s}$ 至 $1000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0051] 在本发明的含义中,术语“比粘度”定义为相对粘度减去1的差。如本文所用的相对粘度是溶液粘度与溶剂粘度的商。溶剂粘度定义为纯溶剂的粘度并且溶液粘度定义为溶解在纯溶剂中的梳形聚合物的粘度。

[0052] 在本发明的含义中,术语“比粘度差”定义为具有在水中聚合物浓度为 45g/l 的水性聚合物溶液分别在 70°C 下与在 20°C 下测量的比粘度之差。

[0053] 出于本发明的目的,术语“粘度”是指动态粘度,也称为剪切粘度。动态粘度定义为当维持与流体相距单位距离时,以单位速度使一个水平面相对于另一水平面移动所需的每单位面积的切向力。根据该定义,具有 $1\text{Pa} \cdot \text{s}$ 的粘度,放置在两个板之间并且其中以 1Pa 的剪切应力侧向推动一个板的流体将导致在一秒中移动等于该板之间的层厚度的距离(The Rheology Handbook, Thomas G. Mezger, Vincentz Verlag 2002, S. 21)。动态粘度可用同轴圆柱体测量系统进行测量,例如,用来自Paar Physica的配备有测量温度控制单元TEZ 150P-C和同轴圆柱体CC 27测量系统的Physica MCR 300流变仪在 $1001/\text{分钟}$ 的恒定转速下进行测量。

[0054] 布氏粘度(Brookfield viscosity)定义为由布氏粘度计(Brookfield viscosimeter)在 $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 下在 100rpm 下测量的粘度,并且以 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 表示。

[0055] 根据本发明,实数的“绝对值”或“模量”是不考虑其符号的实数的数值。

[0056] 根据本发明的“特性粘度”通过将稀溶液浓度 c 向外推至零而得到的并且定义如下:

$$[\eta] = \lim_{c, G \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

[0058] 其中 $[\eta]$ 为 $c=0$ 和 $G=0$ 的折合粘度的极限, G 为速度梯度并且 η_{sp} 为比粘度。术语“特性粘度”在文献中也被称为施陶丁格指数(Staudinger index)。

[0059] 根据本发明的流体的“浊点(CP)”是在大气压下(即在 101325 Pa 下)水中溶解的固体不再完全可溶而是沉淀为第二相导致流体出现混浊外观的温度。

[0060] 当术语“包含”用于本说明书和权利要求书中时,其不排除其他要素。出于本发明的目的,术语“由……组成”被认为是术语“包含”的优选实施方案。如果在下文中组定义为包含至少一定数量的实施方案,则也应理解为公开了优选仅由这些实施方案组成的组。

[0061] 在提及名词时,除非另有具体说明,否则没有限定数量词应理解为包括多个该名词。

[0062] 术语如“可获得”或“可限定”与“获得”或“限定”可交换使用。这例如意指,除非上下文另外明确规定,否则术语“获得”不意为指示例如实施方案必须通过例如术语“获得”之后的步骤顺序获得,但是术语“获得”或“限定”始终包括这种有限理解作为优选实施方案。

[0063] 本发明的在升高温度下具有改善流变稳定性的水性浆料包含含碳酸钙材料和至少一种梳形聚合物,其中所述水性浆料的粘度在 20°C 下和在 90°C 下测量为 $25\text{mPa} \cdot \text{s}$ 至 $1000\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。本发明的至少一种梳形聚合物在 20°C 下在 45g/l 的聚合物浓度下测量的比粘度与所述聚合物在 70°C 下测量的比粘度相差比粘度差 $\Delta \eta_{sp}$,其中 $\Delta \eta_{sp}$ 的绝对值为 0.15 至

0.5。此外,根据本发明的至少一种梳形聚合物在水中测量的浊点不在20°C与95°C之间,并且比电荷为在pH 8下-10C/g至-600C/g。

[0064] 在下文中,将更详细地描述在升高温度下具有改善流变稳定性的水性浆料的细节和优选实施方案。此外,将更详细地描述用于产生本发明水性浆料的方法的细节和优选实施方案。

[0065] 含碳酸钙材料

[0066] 本发明的水性浆料包含含碳酸钙材料。

[0067] 根据一个实施方案,含碳酸钙材料是研磨碳酸钙(GCC)、沉淀碳酸钙(PCC)或其混合物。

[0068] 研磨(或天然)碳酸钙(GCC)被理解为开采自沉积岩(例如石灰石或白垩)或者开采自变质大理岩的碳酸钙的天然形式。已知碳酸钙以三种类型的多晶型物存在:方解石、霰石和六方球方解石。方解石——最常见的晶体多晶型物——被认为是碳酸钙最稳定的晶体形式。较不常见的是霰石,其具有离散或簇集的针状斜方晶晶体结构。六方球方解石是最罕见的碳酸钙多晶型物并且一般是不稳定的。研磨碳酸钙几乎仅为钙化多晶型物,其据说为三角-菱形的并且代表最稳定的碳酸钙多晶型物。在本申请的含义中,术语碳酸钙的“来源”是指获得碳酸钙的天然存矿物材料。碳酸钙的来源可包括另一些天然组分,例如碳酸镁、硅酸铝等。

[0069] 根据本发明的一个实施方案,研磨碳酸钙(GCC)的来源选自大理石、白垩、方解石、白云石、石灰石或其混合物。优选地,研磨碳酸钙的来源选自大理石。

[0070] 根据本发明的一个实施方案,GCC通过干式研磨获得。根据本发明的另一个实施方案,GCC通过湿式研磨和后续干燥获得。

[0071] 一般来说,研磨步骤可用任何常规的研磨装置进行,例如,在使得细化主要由第二物体的冲击产生的条件下,即在一种或更多种以下装置中进行:球磨机、棒磨机、振动球磨机、辊式破碎机、离心冲击研磨机、立式珠磨机、磨碎机、针磨机、锤磨机、粉磨机、撕碎机、去块机(de-clumper)、切割机或技术人员已知的其他此类设备。在含碳酸钙矿物粉末包含经湿式研磨的含碳酸钙矿物材料的情况下,研磨步骤可在使得发生自体研磨的条件下和/或通过水平球磨和/或技术人员已知的其他此类方法来进行。由此获得的经湿式加工研磨的含碳酸钙矿物材料可通过公知方法进行洗涤和脱水,例如在干燥之前通过絮凝、过滤或强制蒸发进行。后续干燥步骤可以以单一步骤(例如喷雾干燥)或以至少两个步骤进行。此类矿物材料也常常经受选矿步骤(例如浮选、漂白或磁性分离步骤)以移除杂质。

[0072] 根据一个实施方案,含碳酸钙材料包含一种研磨碳酸钙。根据本发明的另一个实施方案,含碳酸钙材料包含选自研磨碳酸钙不同来源的两种或更多种研磨碳酸钙的混合物。例如,至少一种研磨碳酸钙可包括一种选自白云石的GCC和一种选自大理石的GCC。

[0073] 根据另一个实施方案,含碳酸钙材料仅由一种研磨碳酸钙组成。根据本发明的另一个实施方案,含碳酸钙材料由选自研磨碳酸钙不同来源的两种或更多种研磨碳酸钙的混合物组成。

[0074] 在本发明的含义中,“沉淀碳酸钙”(PCC)是合成材料,其一般通过二氧化碳与石灰在水性环境中反应后沉淀或者通过钙与碳酸根离子源在水中沉淀或者通过钙离子和碳酸根离子(例如CaCl₂和Na₂CO₃)从溶液中沉淀出而获得。产生PCC的另一些可能方法为石灰苏

打法(lime soda process)或索尔维法(Solvay process),其中PCC是氨产生的副产物。沉淀碳酸钙以三种主要晶形存在:方解石、霰石及六方球方解石,并且这些晶形各自存在多种不同多晶型物(晶体习性)。方解石具有三方结构,其典型晶体惯态如偏三角面体(S-PCC)、菱面体(R-PCC)、六方棱柱形、轴面体、胶状(C-PCC)、立方体及棱柱形(P-PCC)。霰石为斜方结构,其典型晶体习性为孪晶六方棱柱形晶体,以及不同类别的薄细长棱柱形、弯曲叶片状、陡锥状、楔形晶体、分枝树状及珊瑚或蠕虫样形式。六方球方解石属于六方晶系。所得PCC浆料可进行机械脱水和干燥。

[0075] 根据本发明的一个实施方案,含碳酸钙材料包含一种沉淀碳酸钙。根据本发明的另一个实施方案,含碳酸钙材料包含选自沉淀碳酸钙的不同晶形和不同多晶型物的两种或两种以上沉淀碳酸钙的混合物。例如,至少一种沉淀碳酸钙可包括一种选自S-PCC的PCC和一种选自R-PCC的PCC。

[0076] 根据另一个实施方案,含碳酸钙材料仅由一种沉淀碳酸钙组成。根据本发明的另一个实施方案,含碳酸钙材料由选自沉淀碳酸钙的不同晶形和不同多晶型物的两种或两种以上沉淀碳酸钙的混合物组成。

[0077] 根据另一个实施方案,含碳酸钙材料是研磨碳酸钙和沉淀碳酸钙的混合物。

[0078] 除碳酸钙以外,含碳酸钙材料可包含钙与镁缔合的其他颗粒及类似物或衍生物;多种硅酸盐如粘土,例如高岭土粘土和/或滑石和/或云母和/或类似物或衍生物;以及这些填料的混合物,例如滑石-碳酸钙或碳酸钙-高岭土混合物;或者可另外包含金属氧化物如二氧化钛和/或三氧化铝;金属氢氧化物如三氢氧化铝;金属盐如硫酸盐碳酸盐,例如碳酸镁和/或石膏;缎光白及其混合物。

[0079] 根据本发明的一个实施方案,含碳酸钙材料中碳酸钙的量为基于含碳酸钙材料的总重量的至少80重量%,优选至少95重量%,更优选97重量%至100重量%,并且最优选98.5重量%至99.95重量%。

[0080] 根据本发明的一个实施方案,含碳酸钙材料(优选碳酸钙)的重量中值粒径 d_{50} 为 $0.1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$,优选 $0.25\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$,更优选 $0.3\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$,并且最优选 $0.4\mu\text{m}$ 至 $3.0\mu\text{m}$ 。

[0081] 根据本发明的另一个实施方案,含碳酸钙材料(优选碳酸钙)根据ISO 9277:1995使用氮气和BET方法所测量的比表面积为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $200\text{m}^2/\text{g}$,优选 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $25\text{m}^2/\text{g}$,更优选 $2\text{m}^2/\text{g}$ 至 $15\text{m}^2/\text{g}$,并且最优选 $3\text{m}^2/\text{g}$ 至 $12\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0082] 梳形聚合物

[0083] 除含碳酸钙材料以外,本发明的水性浆料包含至少一种梳形聚合物,其中所述至少一种梳形聚合物在 20°C 下在 45g/l 的聚合物浓度下测量的比粘度与所述聚合物在 70°C 下在相同浓度下测量的比粘度相差比粘度差 $\Delta\eta_{\text{sp}}$,其中 $\Delta\eta_{\text{sp}}$ 的绝对值为 0.15 至 0.5 ,所述至少一种梳形聚合物在水中测量的浊点不在 20°C 与 95°C 之间,并且所述至少一种梳形聚合物的比电荷为在 $\text{pH } 8$ 下 -10C/g 至 -600C/g 。

[0084] 本发明人出乎意料地发现,具有上述特征的梳形聚合物可改善包含含碳酸钙材料的水性浆料在升高温度下的流变稳定性并且如此防止了浆料在其生产及应用期间在升高温度下(例如在 65°C 或更高的温度下)不期望的粘度增加。在升高温度下降低的温度敏感性或改善的流变稳定性是重要特征,因为含碳酸钙材料的浆料通常通过研磨和/或分散产生并因此浆料可因由研磨机和/或分散器所引起的剪切能量而变得非常热。

[0085] 在不受任何理论束缚的情况下,本发明人认为,具有上述三种特征之组合的梳形聚合物因其带负电荷的主链(也称为聚合物骨架)而被吸附至带弱正电荷的含碳酸钙材料颗粒上。此外,被吸附的梳形聚合物的侧链可造成颗粒之间的空间和/或渗透排斥,其可导致含碳酸钙材料浆料的空间和/或渗透稳定。

[0086] 此外,本发明人出乎意料地发现,含碳酸钙材料的酸处理可进一步改善梳形聚合物至含碳酸钙材料颗粒的吸附。

[0087] 在本发明的含义中,梳形聚合物定义为构成支化聚合物子类的梳状聚合物。梳形聚合物是由包含具有多个三官能分支点的主链(也称为骨架)的梳形大分子构成的聚合物,线性侧链从每个分支点处发散并因此在平面投影中与梳样形状相似(参见IUPAC, Compendium of Chemical Terminology,第2版(“Gold Book”))。

[0088] 例如,至少一种梳形聚合物可以是精确梳形聚合物(exact comb polymer)、规则梳形聚合物或双梳形聚合物。精确梳形聚合物定义为其中分支位置已知的梳形聚合物。规则梳形聚合物定义为其中主链分支点之间的子链与主链末端子链在构造及聚合度方面相同且侧链在构造及聚合度方面相同的梳形聚合物。双梳形聚合物定义为具有携有两种不同聚合侧链的线性骨架的梳形聚合物。

[0089] 然而,至少一种梳形聚合物还可具有多于两种不同的聚合侧链。此外,侧链可包含带阳离子或阴离子电荷的残基。

[0090] 根据一个优选实施方案,至少一种梳形聚合物的浊点不在25°C与90°C之间,并且优选浊点不在30°C与85°C之间。

[0091] 本发明中使用的至少一种梳形聚合物的比电荷为-10C/g至-600C/g,即,其为带阴离子电荷的梳形聚合物。

[0092] 本发明中使用术语“带阴离子电荷”应理解为意指梳形聚合物具有负的总电荷或净电荷,即所有正电荷和负电荷的总和为负。换言之,聚合物必须具有过量带阴离子电荷的官能团或残基。这意指本发明的带阴离子电荷的梳形聚合物可包含带正电荷的官能团或残基和带负电荷的官能团或残基二者(即阳离子官能团或残基和阴离子官能团或残基),只要总电荷或净电荷为负,即梳形聚合物为阴离子的。例如,带阴离子电荷的梳形聚合物可仅包含带阴离子电荷的官能团或残基,或者可包含带阴离子电荷的官能团或残基和带阳离子电荷的官能团或残基,并因此可具有两性特征。

[0093] 根据一个优选实施方案,至少一种梳形聚合物的比负电荷为在pH 8下-10C/g至-500C/g,优选在pH 8下-10C/g至-300C/g,并且更优选在pH 8下-10C/g至-100C/g。

[0094] 根据另一个实施方案,至少一种梳形聚合物如通过实施例所述方法所测定的特性粘度为5ml/g至100ml/g,优选7ml/g至80ml/g,并且最优选8ml/g至20ml/g。

[0095] 根据一个实施方案,至少一种带阴离子电荷的梳形聚合物的主链可包含不饱和单碳酸或二碳酸或其他酸、不饱和碳酸酯、不饱和碳酸酰胺、烯丙基酯或乙烯基醚的共聚物。或者,带阴离子电荷的梳形聚合物的主链可为含羧基的多糖衍生聚合物或含其他酸基的多糖衍生聚合物,优选为羧甲基纤维素。

[0096] 带阴离子电荷的梳形聚合物的侧链可包含聚合的含环氧化物化合物,例如环氧乙烷、环氧丙烷、1-环氧丁烷、苯基-环氧乙烷等。优选的是,聚醚侧链包含聚环氧乙烷或聚环氧丙烷,或者包含环氧乙烷和环氧丙烷的混合共聚物,并且在其自由端具有羟基、伯胺基或

具有1至40个碳原子的直链、支链或环状烷基,优选具有1至4个碳原子的直链烷基。

[0097] 根据本发明使用的至少一种带阴离子电荷的梳形聚合物可通过使不饱和单碳酸或二碳酸与不饱和碳酸酯、不饱和碳酸酰胺、烯丙基醚或乙烯基醚共聚合来获得,其中碳酸可以以游离酸形式和/或以其盐形式存在。或者,带阴离子电荷的梳形聚合物可借助于聚合物类似反应(polymer-analogous reaction)来产生,其中包含潜在或自由羧基的聚合物在促进羧基的部分酰胺化或视具体情况促进羧基的酯化的条件下,与一种或更多种包含胺或羟基官能的化合物反应。

[0098] 这样的带阴离子电荷的梳形聚合物如通过实施例中所述方法所测定的特性粘度可为5ml/g至100ml/g,优选7ml/g至80ml/g,并且最优选8ml/g至20ml/g。聚合物中的碳酸基团或其他酸基团可被碱金属或碱土金属或者其他二价或三价电子金属离子、铵离子、有机铵基团或其混合物的盐部分或完全中和。

[0099] US 2009/0199741 A1、US 6,387,176 B1、EP 1136508 A1、EP 1138697 A1、EP 1189955 A1及EP 0736553 A1中描述了可用于本发明的带阴离子电荷的梳形聚合物。这些文献公开了产生带阴离子电荷的梳形聚合物的方法及其在基于矿物质的粘合剂(例如水泥)中的用途。在网站www.sika.com上获得的产品手册“SIKA **ViscoCrete®**, selbstverdickender Beton SCC”中也描述了带阴离子电荷的梳形聚合物。

[0100] 作为用于填料和颜料的分散剂的在骨架上具有阴离子电荷以及不带电荷的侧链的合成聚合物可以以商品名**MelPers®**从BASF, Germany获得。所述合成聚合物中具有阴离子和空间特征的锚定基团引起可在下文描述为电空间分散机制的效应。这些分散剂优选用于纳米尺度的固体系统。

[0101] EP 1 761 609 B1描述了具有含丙烯酸聚合骨架和聚(环氧乙烷-环氧丙烷)侧链的梳形支化共聚物分散剂。该添加剂的分子量为90000g/mol,聚环氧烷侧链的分子量为3000g/mol,并且环氧乙烷/环氧丙烷比率为66.8/28.7。

[0102] US 2011/031652 A1描述了市售的基于梳形的共聚物,其为作为石膏分散剂的乙氧基化丙烯酸聚合物。这样的梳形聚合物的其他实例可见于WO 2011/028817 A1中。

[0103] 在这些文献中,未提及这些聚合物用于改善包含含碳酸钙材料的水性浆料在升高温度下的流变稳定性的用途。相反地,这些文献主要涉及混凝土和石膏的制备。因此,当本发明人发现这些特定的梳形聚合物可用于在低温和高温下产生含碳酸钙材料的水性浆料并且还可用于稳定所述浆料在高温下(例如在65°C至105°C的温度下)的粘度时是非常意外的。

[0104] 根据本发明,表述“至少一种”梳形聚合物意指一种或更多种梳形聚合物可存在于包含含碳酸钙材料的水性浆料中。根据一个实施方案,仅一种梳形聚合物存在于包含含碳酸钙材料的水性浆料中。根据另一个实施方案,至少两种梳形聚合物的混合物存在于包含含碳酸钙材料的水性浆料中。

[0105] 在升高温度下具有改善流变稳定性的水性浆料

[0106] 根据本发明的在升高温度下具有改善流变稳定性的水性浆料包含如上文所定义的含碳酸钙材料和如上文所定义的至少一种梳形聚合物。水性浆料的粘度在20°C下和在90°C下测量为25mPa·s至1000mPa·s。

[0107] 有利的是提供具有低粘度的水性浆料。理想地,水性浆料的粘度低于1000mPa·s,

因为在高于1000mPa·s的值下存在阻塞和损坏生产单元(例如研磨单元)的高风险。然而,如上文已解释的,此外重要的是,粘度不仅在室温下(即,在20°C±2°C下)低于1000mPa·s,而且在更高温度下也低于1000mPa·s,这是因为当今工业面临着通过研磨和分散在工业上生产含碳酸钙材料并因此浆料因研磨机和分散器的剪切诱导能量而变得非常热的问题。

[0108] 根据一个实施方案,浆料的粘度在20°C下和在90°C下测量为25mPa·s至800mPa·s,优选在20°C下和在90°C下测量为30mPa·s至500mPa·s,并且最优选在20°C下和在90°C下测量为35mPa·s至300mPa·s。优选地,粘度通过同轴圆柱体测量系统进行测量,例如,通过例如配备有测量温度控制单元TEZ 150P-C和同轴圆柱体CC 27测量系统的Physica MCR 300流变仪(Paar Physica)在1001/min的恒定转速下进行测量。

[0109] 根据一个优选实施方案,根据本发明的梳形聚合物存在的量使得所得水性浆料的粘度在20°C下和在90°C下测量为25mPa·s至800mPa·s,优选在20°C下和在90°C下测量为30mPa·s至500mPa·s,并且最优选在20°C下和在90°C下测量为35mPa·s至300mPa·s。优选地,粘度通过同轴圆柱体测量系统进行测量,例如,通过例如配备有测量温度控制单元TEZ150P-C和同轴圆柱体CC 27测量系统的Physica MCR 300流变仪(Paar Physica)在1001/min的恒定转速下进行测量。

[0110] 根据一个实施方案,水性浆料由含碳酸钙材料和至少一种梳形聚合物组成,其中所述至少一种梳形聚合物在20°C下在45g/l的聚合物浓度下测量的比粘度与所述聚合物在70°C下在相同浓度下测量的比粘度相差比粘度差 $\Delta\eta_{sp}$,其中 $\Delta\eta_{sp}$ 的绝对值为0.15至0.5,所述至少一种梳形聚合物如实验部分(浊度测量)所述的在水中测量的浊点不在20°C与95°C之间,并且所述至少一种梳形聚合物的比电荷为在pH 8下-10C/g至-600C/g。

[0111] 根据一个实施方案,根据本发明的水性浆料是含高固体的水性浆料,例如,固体含量为基于水性浆料的总重量的至少45重量%的浆料。根据一个优选实施方案,根据本发明的水性浆料的固体含量为基于水性浆料的总重量的45重量%至82重量%,优选60重量%至78重量%,并且更优选70重量%至78重量%。

[0112] 根据一个实施方案,根据本发明的水性浆料的pH为7至12,优选7.5至11,并且更优选8.5至10。根据一个优选实施方案,不需要对根据本发明的水性浆料进行pH调节。根据另一个实施方案,通过酸和/或碱将根据本发明的水性浆料的pH调节至pH 7至12,优选7.5至11,并且更优选8.5至10。可能用于调节pH的碱为例如NaOH以及胺化合物如氨、三甲胺或三乙胺。可能用于调节pH的酸为例如柠檬酸、草酸、磷酸、硫酸、砷酸和碘酸。优选地,用于调节pH值的酸为pKa值高于零的弱酸,例如柠檬酸。

[0113] 根据一个实施方案,梳形聚合物以基于浆料中固体的总重量的0.01重量%至10重量%,优选0.05重量%至5重量%,更优选0.1重量%至3.0重量%,甚至更优选0.2重量%至2.0重量%,并且最优选0.25重量%至1.5重量%或0.5重量%至1.25重量%的量存在。

[0114] 根据另一个实施方案,根据本发明的水性浆料不包含比电荷在pH 8下大于-500C/g的添加剂,例如分散剂。

[0115] 根据本发明的另一个实施方案,所得水性浆料在40°C下的粘度等于或高于同一浆料在90°C下的粘度。

[0116] 根据本发明的另一个实施方案,水性浆料在升高温度下在至少30分钟中,优选在至少1小时中,更优选在至少12小时中,甚至更优选在至少24小时中并且最优选在至少1周

中具有改善的流变稳定性。例如,水性浆料在20℃和90℃下测量的粘度在至少30分钟中,优选在至少1小时中,更优选在至少12小时中,甚至更优选在至少24小时中并且最优选在至少1周中为25mPa·s至1000mPa·s。水性浆料还可在升高温度下在至少2小时、3小时、4小时、5小时、6小时、8小时、10小时、16小时、20小时、24小时、2天、3天、4天、5天、6天、2周、3周、1个月或6个月中具有改善的流变稳定性。

[0117] 用于产生在升高温度下具有改善流变稳定性的水性浆料的方法

[0118] 提供了一种用于产生在升高温度下具有改善流变稳定性的水性浆料的方法,其包括以下步骤:

[0119] a)提供含碳酸钙材料,

[0120] b)提供水,

[0121] c)提供至少一种梳形聚合物,

[0122] 其中所述至少一种梳形聚合物在20℃下在45g/l的聚合物浓度下测量的比粘度与
所述聚合物在70℃下测量的比粘度相差比粘度差 $\Delta\eta_{sp}$,其中 $\Delta\eta_{sp}$ 的绝对值为0.15至0.5,

[0123] 所述至少一种梳形聚合物在水中测量的浊点不在20℃与95℃之间,并且

[0124] 所述至少一种梳形聚合物的比电荷为在pH 8下-10C/g至-600C/g,

[0125] d)将步骤a)的所述含碳酸钙材料与步骤b)的所述水混合,

[0126] e)在步骤d)之前和/或期间和/或之后将步骤c)的所述至少一种梳形聚合物与
所述含碳酸钙材料混合,

[0127] 其中所述至少一种梳形聚合物添加的量使得水性浆料的粘度在20℃下和在90℃
下测量为25mPa·s至1000mPa·s。

[0128] 根据方法步骤d),将步骤a)的含碳酸钙材料与步骤b)的水混合。

[0129] 根据方法步骤e),在步骤d)之前和/或期间和/或之后将步骤c)的至少一种梳形聚
合物与含碳酸钙材料混合。

[0130] 根据本发明的一个实施方案,将步骤c)的至少一种梳形聚合物在第一步中与步骤
a)的含碳酸钙材料混合,然后在第二步中与步骤b)的水混合。

[0131] 据本发明的一个示例性实施方案,将步骤c)的至少一种梳形聚合物与步骤d)的含
碳酸钙材料混合。

[0132] 根据本发明的另一个实施方案,将步骤c)的至少一种梳形聚合物在第一步中与步
骤b)的水混合,并且然后将所得溶液与步骤a)的含碳酸钙材料混合。

[0133] 根据本发明的另一个实施方案,将步骤c)的至少一种梳形聚合物和步骤a)的含碳
酸钙材料在一个步骤中与步骤b)的水混合。

[0134] 根据一个示例性实施方案,步骤a)的含碳酸钙材料包含通过湿式研磨含碳酸钙材
料获得的研磨碳酸钙,并且在湿式研磨含碳酸钙材料之前和/或期间和/或之后进行步骤
e)。

[0135] 混合步骤可在混合和/或均质化和/或颗粒分裂(dividing)条件下进行。技术人员
将根据其工艺设备调整这些混合和/或均质化条件,例如混合速度和温度。例如,混合和均
质化可借助犁头式混合机进行。犁头式混合机通过以机械产生的流化床的原理起作用。犁
头式刀片靠近水平圆柱形卷筒的内壁旋转并且将混合物组分从产品床输送到开放的混合
空间中。以机械产生的流化床确保甚至大批料也在极短时间内强烈混合。切碎机和/或分散

器用于在干式操作中分散结块。本发明方法中可使用的设备例如可从Gebrüder **Lödige** Maschinenbau GmbH, Germany获得。

[0136] 根据本发明的一个实施方案,混合使用流化床混合机或犁头式混合机进行。

[0137] 根据本发明的另一个实施方案,混合在研磨装置中,优选在球磨机中进行,优选地与在混合期间形成的附聚物和/或聚集物再循环返回研磨装置入口的旋风装置组合。旋风装置能够使颗粒材料(例如颗粒、附聚物或聚集物)基于重力分离为较小和较大的颗粒材料部分。

[0138] 根据一个示例性实施方案,在方法步骤d)和/或e)期间形成的含碳酸钙复合颗粒分裂成较小颗粒。如本发明中所用的术语“分裂”意指颗粒破裂成较小颗粒。这可例如使用球磨机、锤磨机、棒磨机、振动研磨机、辊碎机、离心冲击研磨机、立式珠磨机、磨碎机、针磨机(pin mill)、锤磨机、粉磨机、撕碎机、去块机或切割机通过研磨来进行。然而,可使用能够将将在方法步骤d)和/或e)期间形成的含碳酸钙复合颗粒分裂成较小颗粒的任何其他装置。

[0139] 混合可在室温下(即在 $20^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 下)或在其他温度下进行。根据一个实施方案,混合在 5°C 至 140°C ,优选 10°C 至 110°C ,并且最优选 20°C 至 105°C 的温度下或在其他温度下进行。根据本发明的另一个实施方案,混合在 70°C 至 105°C 的高温下进行。热可通过内部剪切或通过外部来源或其组合引入。

[0140] 根据本发明的另一个实施方案,将步骤b)的水在其在步骤d)中与含碳酸钙材料混合之前进行预热。

[0141] 根据本发明的一个实施方案,混合进行至少1秒,优选至少1分钟,例如至少15分钟、30分钟、1小时、2小时、4小时、6小时、8小时或10小时。

[0142] 根据本发明的一个任选实施方案,所述方法包括在步骤d)和/或e)期间和/或之后在 50°C 至 120°C ,优选 60°C 至 110°C 并且最优选 70°C 至 105°C 下加热步骤d)和/或e)的混合物的附加步骤,其例如通过使用内部剪切或通过外部来源或其组合进行。

[0143] 可通过技术人员已知的方法来调节通过本发明方法获得的水性浆料的固体含量。为了调节含矿物材料的水性浆料的固体含量,可通过过滤、离心或热分离方法使浆料部分或完全脱水。例如,可通过过滤方法如纳滤或热分离方法如蒸发法使浆料部分或完全脱水。或者,可将水添加到固体矿物材料中直到获得期望的固体含量。另外或者可替代地,可将具有适当较低含量固体颗粒的浆料添加到混合浆料的颗粒材料中直到获得期望的固体含量。

[0144] 根据本发明的一个优选实施方案,将通过本发明方法获得的混合浆料的固体含量调节至高固体含量,使得其为基于水性悬浮体的总重量的45重量%至82重量%,优选60重量%至78重量%,更优选70重量%至78重量%。根据一个实施方案,可在步骤e)期间和/或之后进行浓缩(up-concentrating)步骤。

[0145] 根据本发明的另一个任选的实施方案,所述方法包括在步骤d)和/或e)期间和/或之后,在 50°C 至 120°C ,优选 60°C 至 110°C 并且最优选 70°C 至 105°C 下加热步骤d)和/或e)的混合物的附加步骤,此外,在加热期间浓缩和/或研磨步骤d)和/或e)的混合物。加热可通过使用内部剪切或通过外部来源或其组合来进行。浓缩可通过技术人员已知的方法来进行,例如通过过滤、离心或热分离方法。研磨可通过技术人员已知的方法来进行,例如使用球磨机、锤磨机、棒磨机、振动研磨机、辊碎机、离心冲击研磨机、立式珠磨机、磨碎机、针磨机、锤

磨机、粉磨机、撕碎机、去块机或切割机。

[0146] 根据一个优选实施方案,在步骤d)中不将分散剂添加到水性浆料中。

[0147] 根据一个实施方案,在混合步骤d)和/或e)之后,水性浆料的pH为7至12,优选7.5至11,并且更优选8.5至10。

[0148] 根据一个优选实施方案,在方法步骤e)中,至少一种梳形聚合物以基于浆料中固体的总重量的0.01重量%至10重量%,优选0.05重量%至5重量%,更优选0.1重量%至3.0重量%,甚至更优选0.2重量%至2.0重量%并且最优选0.25重量%至1.5重量%或0.5重量%至1.25重量%的量添加。

[0149] 根据一个实施方案,在方法步骤e)中添加至少一种梳形聚合物的量使得所得含碳酸钙水性浆料的粘度在20℃下和在90℃下测量为25mPa·s至800mPa·s,优选在20℃下和在90℃下测量为30mPa·s至500mPa·s,并且最优选在20℃下和在90℃下测量为35mPa·s至300mPa·s。

[0150] 根据一个实施方案,不将在pH 8下比电荷大于-500C/g的添加剂(例如分散剂)添加到水性浆料中。

[0151] 根据本发明的另一个实施方案,水性浆料用于纸、塑料、漆、涂料、混凝土和/或农业应用中,其中所述水性浆料优选地用于造纸机的湿部工艺,用于卷烟纸、板材和/或涂料应用,或作为载体用于轮转凹版印刷和/或胶版印刷和/或喷墨印刷和/或连续喷墨印刷和/或柔性版印刷和/或电子摄影术和/或装饰表面;或者所述水性浆料用于减少植物叶片的日光和UV暴露。

[0152] 根据本发明的另一个实施方案,提供了一种用于产生复合颗粒的方法,其包括根据用于产生在升高温度下具有改善流变稳定性的水性浆料的本发明方法的步骤a)至e),以及干燥所得浆料的附加步骤f)。本发明浆料可例如以加热方式进行干燥,例如借助于喷雾干燥器或微波或在烘箱中;或者以机械方式进行干燥,例如通过过滤或降低水含量。由于本发明的水性浆料在升高温度下具有改善的流变稳定性,所以其可通过在高温下(例如在高于60℃的温度下)并且甚至在高固体含量下(例如在基于水性混悬浮体的总重量高于45重量%的固体含量下)通过喷雾干燥来干燥。通过这样的方法可获得包含含碳酸钙材料和至少一种梳形聚合物的复合颗粒。随后,可再次将复合颗粒与水混合。通过本发明方法产生的复合颗粒在再分散于水中时显示出降低的热敏感性。

[0153] 根据本发明的另一个实施方案,通过在附加步骤f)中干燥浆料可获得的复合颗粒用于纸、塑料、漆、涂料、混凝土和/或农业应用,其中所述复合颗粒优选地用于造纸机的湿部工艺,用于卷烟纸、板材和/或涂料应用,或作为载体用于轮转凹版印刷和/或胶版印刷和/或喷墨印刷和/或连续喷墨印刷和/或柔性版印刷和/或电子摄影术和/或装饰表面;或者所述复合颗粒用于减少植物叶片的日光和UV暴露。

[0154] 基于以下实施例将更好地理解本发明的范围和目标,所述实施例旨在说明本发明的某些实施方案并且是非限制性的。

实施例

[0155] 1. 测量方法

[0156] pH测量

[0157] 使用Mettler Toledo Seven Easy pH计和Mettler Toledo **InLab®** Expert Pro pH电极在25℃下测量pH。首先使用在20℃下pH值为4、7和10的市售缓冲溶液(来自Aldrich)对仪器进行三点校准(根据分割法)。报告的pH值是通过仪器检测的终点值(当测量信号与在最后6秒内的平均值的差小于0.1mV时为终点)。

[0158] 颗粒材料的粒径分布(直径<X的颗粒的质量%)及重量中值粒径(d₅₀)

[0159] 通过沉降法(即重力场中的沉降行为分析)测定颗粒材料的重量中值粒径和粒径质量分布。使用Sedigraph™ 5120进行测量。

[0160] 方法和仪器是技术人员已知的并且通常用于测定填料和颜料的粒径。该测量在按重量计0.1%的Na₄P₂O₇水溶液中进行。使用高速搅拌器和超声波将样品分散。

[0161] 浆料中材料的固体重量(weight solid)(重量%)

[0162] 通过固体材料的重量除以水性浆料的总重量来测定固体重量。使用湿度分析仪MJ 33, Mettler Toledo来测定固体重量含量。

[0163] 比表面积(BET)测量

[0164] 使用氮气和技术人员公知的BET法(ISO 9277:1995)测定矿物填料的比表面积(以m²/g为单位)。随后通过矿物填料的比表面积与质量(以g为单位)相乘获得矿物填料的总表面积(以m²为单位)。方法和仪器是技术人员已知的并且通常用于测定填料和颜料的比表面积。

[0165] 比电荷(C/g)

[0166] 使用Mettler DL 77滴定计和**Mütec** PCD-02检测器借助于阳离子滴定法测量达到电荷值为零所需的阳离子聚合物需求。阳离子试剂为N/200(0.005N)甲基二醇壳聚糖(壳聚糖),并且阴离子试剂为N/400(0.0025N)聚乙烯硫酸钾(KPVS),两者均由WAKO Chemicals GmbH销售。

[0167] 如有必要,则在测量之前用NaOH(0.1M)将样品调节至pH 8.0±0.1。

[0168] 因为经验显示第一次滴定并不正确,所以首先在检测器中制备10ml水,随后添加0.5ml KPVS。然后,用壳聚糖进行滴定直到其在之后不久返回等当点。随后开始测量。在滴定期间用掉0.5ml至2.0ml的0.005摩尔浓度(molar)试剂以获得可再现值。

[0169] 为了避免快速沉降,在搅拌下借助配衡注射器抽取样品。然后借助蒸馏水将注射器的内容物冲洗至样品容器中。之后用蒸馏水填充检测器直至下边缘并且小心地插入活塞。随后,将阳离子滴定溶液置于记忆滴定计(memotitrator)上并将滴定管顶部固定于检测器,确保其不与检测器或液体接触。在每次滴定之后,借助滴定曲线验证滴定进展。

[0170] 电化学电荷的计算:

$$[0171] \quad \text{电荷}[\mu\text{Val/g}] = \frac{V \cdot c \cdot z \cdot t}{E \cdot F} \cdot K$$

[0172] 其中K=+1000

[0173] V:壳聚糖消耗量[ml]

[0174] c:壳聚糖浓度[mol/l]

[0175] t:壳聚糖滴定因子

[0176] E:重量数值(Weight-in quantity)[g]

[0177] F:固体质量分数[g/g]

[0178] z:价数(当量数)

[0179] 所得 $\mu\text{Val/g}$ 电荷值通过乘以法拉第常数(Faraday constant)转化为 C/g ,如下所示:

[0180] $[\text{C/g}] = [\mu\text{Val/g}] \cdot 0.096485$ 。

[0181] 电导率测量

[0182] 在 25°C 下,在使用Pendraulik齿盘搅拌器以1500rpm搅拌该悬浮体之后立即使用配备有相应的Mettler Toledo电导率扩充单元和Mettler Toledo **InLab**®730电导率探针的Mettler Toledo Seven Multi仪器测量悬浮体的电导率。

[0183] 首先使用来自Mettler Toledo的市售电导率校准溶液在相关电导率范围中校准仪器。通过线性修正模式自动修正温度对电导率的影响。

[0184] 报告针对 25°C 的参考温度所测量的电导率。报告的电导率值是通过仪器检测的终点值(当测量的电导率与最后6秒内的平均值的差小于0.4%时为终点)。

[0185] 布氏粘度

[0186] 在搅拌1分钟后通过使用RVT型Brookfield™粘度计在 $20^{\circ}\text{C} (\pm 2^{\circ}\text{C})$ 的温度和100rpm(转/分钟)的转速下,用适当盘式轴 $\text{N}^{\circ}1$ 至 $\text{N}^{\circ}5$ 来测量布氏粘度。在以下实施例中,在将聚合物添加到水性浆料期间和之后测量布氏粘度,以确定获得限定范围内的布氏粘度实际上所需的聚合物的量。

[0187] 特性粘度

[0188] 通过Schott AVS 350系统测定特性粘度。将样品溶解于 0.2mol/l NaCl 水溶液中,使用 NaOH 调节至 $\text{pH } 10$ 。在 25°C 下用毛细管类型0a进行测量并使用哈根巴赫校正(Hagenbach correction)进行校正。

[0189] 不同温度下的动态粘度

[0190] 用配备有测量温度控制单元TEZ 150P-C和同轴圆柱体CC 27测量系统的Physica MCR 300流变仪(Paar Physica)测量粘度。在1001/分钟的恒定转速下测量报告的粘度值。手动改变温度。温度在 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 的估计精度内保持恒定。一旦温度稳定,就开始粘度测量。对于特定温度,报告的粘度值为10个测量点(6秒/测量点)的平均值。温度在 20°C 至 90°C 中变化。为了避免蒸发,用壬烷薄层(Aldrich货号:N29406)覆盖浆料表面。在以下实施例中,在高于室温的温度下,尤其在 40°C 、 60°C 和 90°C 的温度下用所述Physica MCR 300流变仪测定动态粘度。

[0191] 比粘度和比粘度差

[0192] 在本发明的含义中,术语“比粘度”定义为相对粘度减去1的差:

[0193] $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$

[0194] 如本文所用的相对粘度为溶液粘度与溶剂粘度的商:

[0195] $\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$

[0196] 其中溶剂粘度 η_0 定义为纯溶剂的粘度,并且溶液粘度 η 定义为溶解在纯溶剂中的梳形聚合物的粘度。

[0197] 然而,为了测定相对粘度,若边界条件恒定,则在给定温度下测量洗脱时间 t (溶液

的)和 t_0 (溶剂的)即足够。因此,相对粘度可定义为:

$$[0198] \quad \eta_{rel} = \frac{t}{t_0}$$

[0199] 并因此,比粘度可定义为:

$$[0200] \quad \eta_{sp} = \frac{t}{t_0} - 1$$

[0201] 在本发明的含义中,术语“比粘度差”定义为在70°C下与在20°C下测量的比粘度的差。

$$[0202] \quad \Delta\eta_{sp} = \eta_{sp\,70^\circ C} - \eta_{sp\,20^\circ C}$$

[0203] 由水中聚合物浓度为45g/l的水性聚合物溶液获得聚合物的比粘度。在20°C下和在70°C下测量洗脱时间 t 及 t_0 ,并且根据上述公式计算 η_{sp} 及 $\Delta\eta_{sp}$ 。

[0204] 通过Schott AVS 350系统测定比粘度。将样品溶解于0.2mol/l NaCl水溶液中,使用NaOH调节至pH 10。在25°C下用毛细管类型0a进行测量并使用哈根巴赫校正进行校正。

[0205] 浊度测量(浊点)

[0206] 在用NaOH调节至pH 10的0.2mol/l NaCl水溶液中测量聚合物溶液的浊度或浊点。聚合物浓度为45g/l。

[0207] 将10ml溶液填充在20ml试管中,其在顶部用铝箔封闭。将2/3的试管长度浸入油浴中并调节温度。达至目标温度后,就将温度保持在恒定水平下至少15分钟。15分钟后,将试管从油浴中取出并立即视觉评价浊度。油浴温度以10°C为等级从40°C逐渐升高到高达100°C。

[0208] 通过肉眼评价浊度。无浊度或浊点是指聚合物溶液保持澄清和透明。

[0209] 2. 添加剂

[0210] 聚合物A(比较):

[0211] MelPers 0045,得自于BASF,Germany。

[0212] 比电荷:在pH 5.9下测量为-49C/g并且在pH 8下测量为-69C/g。

[0213] 特性粘度:25.6ml/g。

[0214] 聚合物B(本发明):

[0215] MelPers 4343,得自于BASF,Germany。

[0216] 比电荷:在pH 8下测量为-92C/g。

[0217] 特性粘度:12.5ml/g。

[0218] 聚合物C(本发明):

[0219] MelPers 2450,得自于BASF,Germany。

[0220] 比电荷:在pH 8下测量为-97C/g。

[0221] 特性粘度:10.9ml/g。

[0222] 聚合物D(比较):

[0223] 如US 4,868,228中所述的聚丙烯酸钠/镁。

[0224] 比电荷:在pH 8下测量为-931C/g。

[0225] $M_w = 6\ 000\text{g/mol}$ (多分散性:2.6)。

[0226] 特性粘度:6.8ml/g。

[0227] 图1中示出了聚合物A至D的比粘度根据温度的变化。

[0228] 表1:聚合物A至D的性质(比粘度差的绝对值以及浊点)

[0229]

聚合物	比粘度差 $\Delta \eta_{sp}$ 的绝对值	浊点
A(MelPers 0045)	0.810	无 *
B(MelPers 4343)	0.385	无 *
C(MelPers 2450)	0.200	无 *
D	0.11	无 *

[0230] * 无浊点是指在20℃与95℃之间没有观测到浊点(无浊度)

[0231] 3. 实施例

[0232] 实施例1(比较例)

[0233] 挪威来源的天然碳酸钙通过以下步骤获得:首先用锤碎机自发干式研磨10mm至300mm的碳酸钙岩石至对应于42 μm 至48 μm 的 d_{50} 值的细度,并且随后在1.4升立式磨碎机(Dynomill)中在30℃至35℃下,以基于浆料的总重量72重量%至73重量%的重量固体含量于水中湿式研磨该干式研磨产物,直至98%的颗粒的直径小于2.7 μm ,90%的颗粒的直径小于2 μm 并且 d_{50} 等于0.80 μm 为止。在研磨过程期间,添加基于浆料中固体总重量的0.70重量%的聚合物A,以获得100mPa·s至500mPa·s的布氏粘度。

[0234] 浆料粘度根据温度的变化示于下表中。浆料粘度随温度升高而降低。

[0235] 表2:实施例1的浆料在不同温度下的粘度

[0236]

温度[℃]	浆料粘度[mPa·s]
40	73
60	95
90	>1000(不可测量)

[0237] 实施例2(本发明实施例)

[0238] 挪威来源的天然碳酸钙通过以下步骤获得:首先用锤碎机自发干式研磨10mm至300mm的碳酸钙岩石至对应于42 μm 至48 μm 的 d_{50} 值的细度,并且随后在1.4升立式磨碎机(Dynomill)中在52℃至58℃下,以基于浆料的总重量75重量%至76重量%的重量固体含量于水中湿式研磨该干式研磨产物,直至98%的颗粒的直径小于2.9 μm ,89%的颗粒的直径小于2 μm 并且 d_{50} 等于0.79 μm 为止。在研磨过程期间,添加基于浆料中固体总重量的0.6重量%的聚合物B,以获得200mPa·s至300mPa·s的布氏粘度。最终浆料的固体含量为基于浆料的总重量的75.6重量%,pH为8.6,电导率为550 $\mu\text{S/cm}$ 并且布氏粘度(100rpm;5s/60s/120s)为238/241/246mPa·s。

[0239] 浆料粘度根据温度的变化示于下表中。浆料粘度随温度升高而降低。

[0240] 表3:实施例2的浆料在不同温度下的粘度

[0241]

温度[℃]	浆料粘度[mPa·s]
-------	-------------

40	240
60	178
90	131

[0242] 实施例3(本发明实施例)

[0243] 挪威来源的天然碳酸钙通过以下步骤获得:首先用锤碎机自发干式研磨10mm至300mm的碳酸钙岩石至对应于42 μ m至48 μ m的d₅₀值的细度,并且随后在1.4升立式磨碎机(Dynomill)中在54℃至58℃下,以基于浆料的总重量75重量%至76重量%的重量固体含量于水中湿式研磨该干式研磨产物,直至98%的颗粒的直径小于3.05 μ m,89%的颗粒的直径小于2 μ m并且d₅₀等于0.78 μ m为止。在研磨过程期间,添加基于浆料中固体总重量的0.94重量%的聚合物C,以获得100mPa·s至200mPa·s的布氏粘度。最终浆料的固体含量为基于浆料的总重量的75.6重量%,pH为8.4,电导率452 μ S/cm并且布氏粘度(100rpm;5s/60s/120s)为162/168/175mPa·s。

[0244] 浆料粘度根据温度的变化示于下表中。浆料粘度随温度升高而降低。

[0245] 表4:实施例3的浆料在不同温度下的粘度

[0246]

温度[℃]	浆料粘度[mPa·s]
40	82
60	53
90	40

[0247] 实施例4(比较例)

[0248] 自发干式研磨挪威Molde地区的直径为10mm至300mm的挪威大理岩(即在不存在研磨介质下)至d₅₀在42 μ m至48 μ m范围中的细度。

[0249] 在不添加添加剂(例如分散剂和/或助磨剂)的情况下以再循环模式在立式磨碎机(Dynomill)中以10重量%至15重量%的固体含量于自来水中湿式研磨该矿物质直至75重量%的颗粒的直径<1 μ m并且12重量%的颗粒的直径<0.2 μ m的细度。在研磨之后,产物的中值直径d₅₀为0.60 μ m。

[0250] 对所得矿物浆料进行压滤,并且使用基于浆料中固体的总重量0.15重量%的磷酸和0.4重量%的聚合物A将其再分散于水中。该浆料的固体含量为基于浆料的总重量的51重量%。

[0251] 在环境压力下操作的蒸发器中以加热方式进一步浓缩所得矿物质。泵送该浆料经过在170℃下操作的热交换器。

[0252] 一旦将浆料加热至沸腾温度,浆料就变稠并阻塞泵。必须停止浓缩过程。在冷却至室温之后,浆料的布氏粘度低于1000mPa·s并且固体含量为基于浆料的总重量的60.2重量%。

[0253] 实施例5(本发明实施例)

[0254] 自发干式研磨挪威Molde地区的直径为10mm至300mm的挪威大理岩(即在不存在研磨介质下)至d₅₀在42 μ m至48 μ m范围中的细度。

[0255] 在不添加添加剂(例如分散剂和/或助磨剂)的情况下以再循环模式在立式磨碎机(Dynomill)中以10重量%至15重量%的固体含量于自来水中湿式研磨该矿物质直至75重

量%的颗粒的直径 $<1\mu\text{m}$ 并且12重量%的颗粒的直径 $<0.2\mu\text{m}$ 的细度。在研磨之后,产物的中值直径 d_{50} 为 $0.60\mu\text{m}$ 。

[0256] 对所得矿物浆料进行压滤,并且使用基于浆料中固体的总重量0.15重量%的磷酸和0.4重量%的聚合物C将其再分散于自来水(硬度 33fH°)中。该浆料的固体含量为基于浆料的总重量的52重量%。

[0257] 在环境压力下操作的蒸发器中以加热方式进一步浓缩所得矿物质。泵送该浆料经过在 170°C 下操作的热交换器。

[0258] 在4小时热浓缩之后,浆料的固体含量为66.5重量%并且布氏粘度(在 $20^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ 下测量;100rpm;60秒)为 $420\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

[0259] 实施例6(比较实施例)

[0260] 挪威来源的天然碳酸钙通过以下步骤获得:首先自发干式研磨10mm至300mm的碳酸钙岩至对应于 $42\mu\text{m}$ 至 $48\mu\text{m}$ 的 d_{50} 值的细度,并且随后在1.4升立式磨碎机(Dynomill)中在 30°C 至 35°C 下,以基于浆料的总重量75重量%至76重量%的重量固体含量于水中湿式研磨该干式研磨产物,直至60重量%的颗粒的直径 $<2\mu\text{m}$,33重量%的颗粒的直径 $<1\mu\text{m}$,8重量%的颗粒的直径 $<0.2\mu\text{m}$ 并且 d_{50} 值达到 $1.4\mu\text{m}$ 为止。

[0261] 在研磨过程期间,添加基于浆料中固体总重量的0.45重量%的聚合物D,以获得 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 至 $500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的布氏粘度。聚合物D的70mol%羧基含有钠离子作为抗衡离子并且30mol%羧基含有钙离子。最终研磨碳酸钙的比表面积为 $6.9\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0262] 浆料粘度根据温度的变化示于下表中。浆料粘度随温度升高而降低。

[0263] 表5:实施例6的浆料在不同温度下的粘度

[0264]

温度 $[\text{C}]$	浆料粘度 $[\text{mPa}\cdot\text{s}]$
40	40
60	29
90	28

[0265] 表6:湿式研磨的结果

[0266]

实施例	聚合物	比粘度差 $\Delta\eta_{sp}$ 的 绝对值	浊点 *	40 $^\circ\text{C}$ 下的浆料粘度 [mPa·s]	90 $^\circ\text{C}$ 下的浆料粘度 [mPa·s]
1(比较)	A	0.810	无	73	> 1000
2(本发明)	B	0.385	无	240	131
3(本发明)	C	0.200	无	82	40
6(比较)	D	0.11	无	40	28

[0267] *无浊点是指在 20°C 至 95°C 下没有观测到浊点(无浊度)

[0268] 表7:热浓缩的结果

[0269]

实施例	聚合物	比粘度差 $\Delta\eta_{sp}$ 的绝对值	浊度*	浆料在浓缩温度（约 95℃）下的粘度 [mPa·s]
4（比较）	A	0.810	无	> 1000（阻塞设备）
5（本发明）	C	0.200	无	低于 500

[0270] *无浊点是指在20℃至95℃下没有观测到浊点(无浊度)

[0271] 如可从表6看出,当升高温度时,比较例1的浆料变得高度粘稠。在90℃的温度下,该浆料的粘度>1000mPa·s,并因此存在阻塞和损坏生产单元的高风险。实施例4的浆料显著地说明了这一点。一旦将浆料加热至沸腾温度,浆料就变稠并阻塞泵(参见表7)。必须停止浓缩过程。在本发明浆料2、3和5中没有观察到该问题。与实施例4相比,实施例5的本发明浆料在加热至沸腾温度时不变稠并因此不阻塞泵。甚至在4小时之后,浆料在约95℃的浓缩温度下的粘度也低于500mPa·s。比较例6初看起来似乎具有非常低的粘度。在40℃下的值为40mPa·s并且在90℃下为28mPa·s。然而,这是由以下事实造成:实施例6中使用的聚合物的比电荷为-931C/g并因此非常高。这进而导致了显著的缺陷,例如涂料颜色的絮凝。

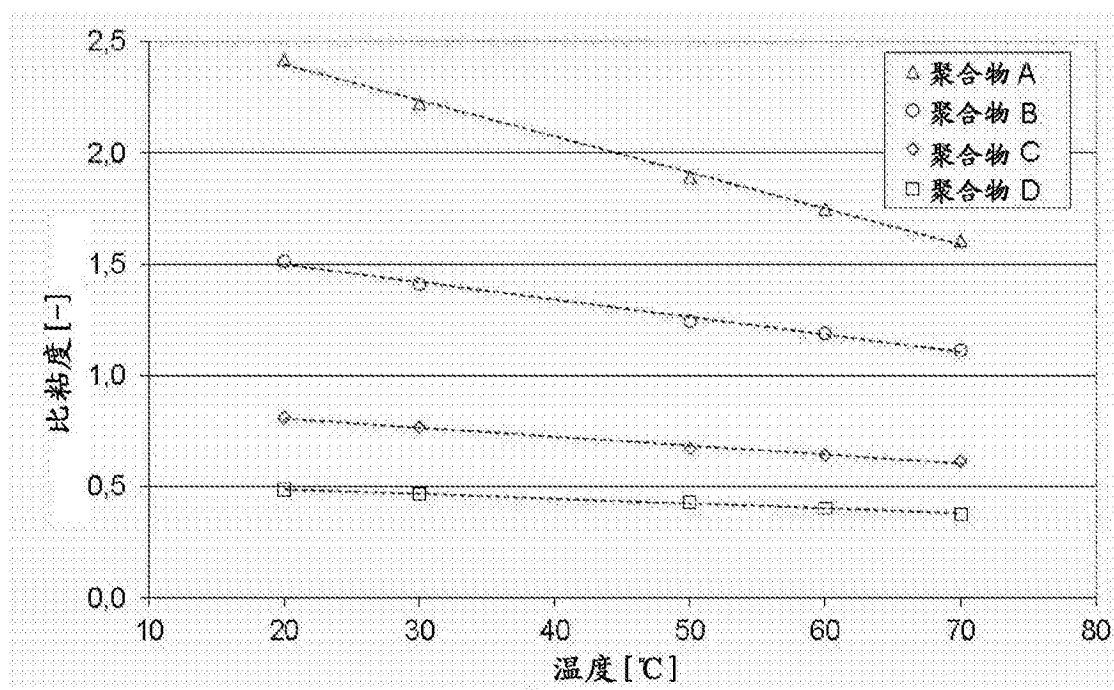


图1: 聚合物A至D的比粘度根据温度的变化