



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101970753 B

(45) 授权公告日 2013. 07. 24

(21) 申请号 200980107961. X

D21H 19/38 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 03. 09

C09C 1/02 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C09C 1/36 (2006. 01)

20085213 2008. 03. 07 FI

C01F 11/18 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

(56) 对比文件

2010. 09. 06

WO 98/41475 A1, 1998. 09. 24, 说明书第 1 页第 5-17 行, 第 2 页第 22 行至第 4 页第 26 行, 第 8 页第 23 行至第 9 页第 25 行、权利要求 1-16、图 1-4.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/FI2009/050187 2009. 03. 09

CN 1444543 A, 2003. 09. 24, 说明书第 4 页第 1 行至第 8 页第 22 行、实施例 1-9.

(87) PCT申请的公布数据

WO2009/109705 EN 2009. 09. 11

WO 98/16471 A1, 1998. 04. 23, 全文.

(73) 专利权人 FP 颜料有限公司

EP 1340795 A1, 2003. 09. 03, 全文.

地址 芬兰埃斯波

审查员 张亮

(72) 发明人 M·梅贾拉 R·梅贾拉

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

司 72001

代理人 曹小刚 艾尼瓦尔

(51) Int. Cl.

D21H 17/67 (2006. 01)

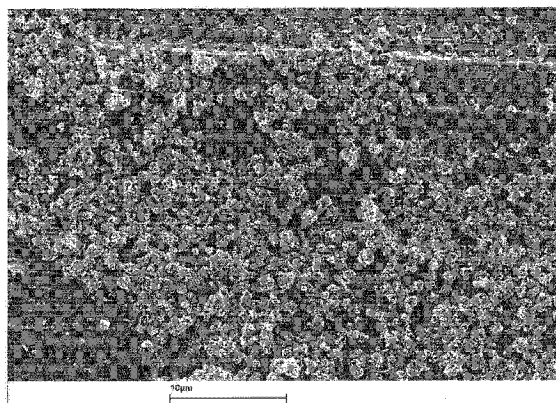
权利要求书3页 说明书8页 附图6页

(54) 发明名称

颜料颗粒组合物、它的制造方法及其用途

(57) 摘要

颜料颗粒组合物, 其包含碳酸钙颗粒和颜料颗粒, 它的制造方法及其用途。根据本发明, 将该碳酸钙颗粒碳酸化以使得它们彼此结合, 在该情况中产生了碳酸钙结构, 其包含颜料颗粒, 并且其形成了基本上不透明的且稳定的颜料-碳酸钙聚集体。该组合物可以如下来制造: 将带有氢氧化钙的颜料浆料雾化到带有二氧化碳的气体中, 在该情况中, 氢氧化钙被碳酸化以沉淀待彼此附着的氢氧化钙颗粒, 并且继续该碳酸化过程直到基本上全部的氢氧化钙被转化成为碳酸钙为止。该组合物适用于尤其漆、涂料、填料、聚合物和印刷油墨中。



1. 颜料颗粒组合物,其包含碳酸钙颗粒和颜料颗粒,其中所述碳酸钙颗粒的晶形是方解石或者文石,所述颜料颗粒与所述碳酸钙颗粒的重量比是 90 :10 至 5 :95,特征在于将至少部分的所述碳酸钙颗粒碳酸化以使得它们彼此结合来形成碳酸钙结构,所述碳酸钙结构包含至少一个颜料颗粒,并且所述碳酸钙结构与所述颜料颗粒一起形成了不透明的且稳定的颜料-碳酸钙聚集体,所述经碳酸化以致于彼此结合的碳酸钙颗粒形成壳,所述壳至少部分包围着所述至少一个颜料颗粒,并且所述碳酸钙颗粒是非球形的,所述颜料颗粒通过所述碳酸钙结构彼此隔开,隔开方式使得它们之间的平均距离至少是 60nm。

2. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于所述碳酸钙颗粒形成多核碳酸钙结构,并且颜料颗粒附着于所述多核碳酸钙结构。

3. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于所述碳酸钙颗粒的外形至少是菱形的或者斜方体的。

4. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于将碳酸钙晶体附着到多于 95% 的所述颜料颗粒上,所述附着方式使得在大于 95% 的所述颜料颗粒的情况下,所述碳酸钙晶体在干燥颜料组合物中和所述颜料组合物的含水浆料二者中都保持附着。

5. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于所述碳酸钙颗粒形成的所述壳部分地或者全部地包围着 1-20 个颜料颗粒。

6. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于所述碳酸钙结构是由碳酸钙颗粒形成的,所述碳酸钙颗粒的平均尺寸是 20-250nm。

7. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于所述颜料颗粒与所述碳酸钙颗粒的重量比是 60 :40 至 5 :95。

8. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于所述组合物如下来制造:

- 通过将包含颜料颗粒的带有氢氧化钙的含水浆料雾化到带有二氧化碳的气体中,以碳酸化所述氢氧化钙来产生碳酸钙,并进而来产生颜料组合物,和

- 通过选择所述含水浆料中的所述氢氧化钙的量以使所述颜料组合物中的碳酸钙百分比等于预定的重量百分比。

9. 根据权利要求 8 的组合物,特征在于将所述包含颜料颗粒的带有氢氧化钙的含水浆料引导通过高能混合区,在所述高能混合区中所述含水浆料被碎裂成小滴或者雾滴,然后滴入带有二氧化碳的气体中。

10. 根据权利要求 8 或 9 的组合物,特征在于所述碳酸化反应持续到全部的氢氧化钙被转化成为碳酸钙为止。

11. 根据权利要求 10 的组合物,特征在于所述颜料颗粒的所述带有氢氧化钙的含水浆料至少是无纤维的。

12. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于所述颜料是光散射性和 / 或光吸收性颜料,或者有机颜料材料。

13. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于所述颜料颗粒是二氧化钛,和特征在于在部分或者全部的二氧化钛被碳酸钙所代替的应用中,能够通过使用二氧化钛与碳酸钙的重量比为 10 :90 至 30 :70 的所述组合物获得的不透明度至少和使用 100% 二氧化钛相同。

14. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于用作所述颜料颗粒的二氧化钛的晶形是金红石或者锐钛矿。

15. 根据权利要求 1 的组合物,特征在于由所述碳酸钙结构所形成的壳的厚度平均是至少 30nm。

16. 制造根据权利要求 1-15 中任何一个的组合物,按照所述方法所述颜料颗粒与碳酸钙颗粒进行合并,特征在于:

- 包含颜料颗粒的带有氢氧化钙的含水浆料雾化到带有氢氧化钙的气体中,以碳酸化氢氧化钙,并进而产生包含碳酸钙的颜料组合物,

- 选择所述含水浆料中的氢氧化钙的量以使所述颜料组合物中碳酸钙的百分比等于预定的重量百分比,和

- 所述氢氧化钙经碳酸化以沉淀待彼此附着的碳酸钙颗粒,和所述碳酸化持续到全部的氢氧化钙已经转化成为碳酸钙为止。

17. 根据权利要求 16 的方法,特征在于所述方法是在过量的二氧化碳情况下进行的。

18. 根据权利要求 16 或者 17 的方法,特征在于所述碳酸化持续到所述颜料浆料的 pH 值是中性为止。

19. 根据权利要求 16 的方法,特征在于所述碳酸化是在数个阶段中进行的。

20. 根据权利要求 19 的方法,特征在于回收所述含水浆料并且将其进一步碳酸化,其中所述含水浆料是由将所述带有氢氧化钙的含水浆料雾化到二氧化碳气体的结果并且也是所述碳酸化的结果。

21. 根据权利要求 20 的方法,特征在于所述含水浆料如下进一步碳酸化:通过将它再一次雾化到二氧化碳气体中或者通过将二氧化碳气体鼓泡到所述浆料中。

22. 根据权利要求 16 的方法,特征在于所述碳酸化连续进行以使所述含水浆料至少滴入一次。

23. 根据权利要求 16 的方法,特征在于至少全部所述带有氢氧化钙的含水浆料与所述颜料颗粒一起加入到所述碳酸化中。

24. 根据权利要求 16 的方法,特征在于所述带有氢氧化钙的含水浆料分阶段加入到所述碳酸化中。

25. 根据权利要求 24 的方法,特征在于至少部分所述带有氢氧化钙的含水浆料在供给到所述碳酸化中时不含颜料。

26. 根据权利要求 25 的方法,特征在于通过选择所述碳酸化的所述含水浆料中的氢氧化钙和碳酸钙的量以使得最终颜料组合物中碳酸钙的百分比对应于预定的重量百分比,来将光散射性颜料与碳酸钙的重量比调整到期望的比例。

27. 根据权利要求 16 的方法,特征在于颜料是一点一点加入的,并且可以与碳酸钙分开加入。

28. 根据权利要求 16 的方法,特征在于包含光散射性颜料颗粒的带有氢氧化钙的含水浆料被引导通过高能混合区,在所述高能混合区中所述含水浆料被碎裂成小滴或者雾滴,然后滴入带有二氧化碳的气体中。

29. 根据权利要求 28 的方法,特征在于所述混合区包含至少一个冲击混合器,在其中使用转子叶片或者使用转子-定子组合将包含颜料的带有氢氧化钙的含水浆料滴入成细微颗粒、液滴或者其混合物,所述转子叶片是反向旋转的,或者是同向旋转但是具有非常不同的速度。

30. 根据权利要求 28 的方法,特征在于所述混合区包含至少一个冲击混合器,在其中使用转子叶片或者使用转子-定子组合将包含颜料的带有氢氧化钙的含水浆料滴入成固体颗粒、液滴或者其混合物,所述转子叶片是反向旋转的,或者是同向旋转但是具有非常不同的速度。

31. 根据权利要求 16 的方法,特征在于将分散剂、表面改性剂或者稳定剂或者其混合物加入到所述氢氧化钙的含水浆料中。

32. 根据权利要求 16 的方法,特征在于碳酸钙颗粒沉淀以使碳酸钙颗粒粘附到二氧化钛颗粒的表面上,并且碳酸化以使得它们结合到其它碳酸钙颗粒上,在此情况中产生了不透明的且稳定的二氧化钛-碳酸钙聚集体,其至少部分被碳酸钙颗粒所覆盖。

33. 根据权利要求 16 的方法,特征在于所述方法是在 30-100 °C 的温度进行的。

34. 根据权利要求 16 的方法,特征在于钛颜料颗粒的所述带有氢氧化钙的含水浆料是至少不含纤维的。

35. 根据权利要求 1-15 中任何一个的组合物作为颜料在漆中、在纸张或者纸板中的涂料组合物中、在纸张或者纸板中的填料组合物中、在塑料或者印刷油墨中的用途。

36. 根据权利要求 35 的用途,特征在于所述颜料是二氧化钛。

颜料颗粒组合物、它的制造方法及其用途

[0001] 本发明涉及根据权利要求 1 前序部分所述的颜料颗粒组合物。

[0002] 这样的组合物通常包含碳酸钙颗粒和颜料颗粒。

[0003] 本发明还涉及根据权利要求 22 前序部分所述的制造颜料颗粒组合物的方法,以及还涉及根据权利要求 40-44 的前序部分的漆、涂料、填料、聚合物和印刷油墨组合物。

[0004] 因为它高的折射率,二氧化钛被用作漆、印刷油墨和许多其他涂料组合物中以及用于填料中的光散射性白色颜料。

[0005] 二氧化钛是昂贵的和难以再循环的。为了降低所需的量,典型地将二氧化钛与增充剂相混合,但是必须将增充剂的量保持得非常小,否则会失去用二氧化钛所获得的光学性能,特别是所获的不透明度,其特别对于漆和涂料组合物而言是非常重要的,对于填料来说也是非常重要的。

[0006] 本发明的目标是消除与已知工艺有关的缺点和产生全新的颜料组合物,在其中能够降低光散射性颜料的量,而不会降低所获得的光学性能,特别是不透明度。

[0007] 本发明是基于这样的构思,即,在颜料颗粒的周围形成包含沉淀碳酸钙颗粒的壳,该壳至少部分地包围着一个或者数个颜料颗粒。

[0008] 在这种情况下,根据本发明,碳酸钙颗粒至少主要进行碳酸化,以使得它们彼此结合来形成碳酸钙结构。这些结构包含一个或数个颗粒,但是通常为仅仅一个或两个颜料颗粒,其与碳酸钙一起形成了基本上不透明的且稳定的颜料-碳酸钙聚集体。

[0009] 可以例如通过如下来制造这样的组合物:

[0010] - 将包含颜料颗粒的带有氢氧化钙的含水浆料雾化到带有二氧化碳的气体中,以碳酸化该氢氧化钙;

[0011] - 选择含水浆料中的氢氧化钙的量以使颜料组合物中的碳酸钙百分比等于预定的重量百分比;

[0012] - 将该氢氧化钙碳酸化以碳酸化该碳酸钙颗粒来将其彼此附着;和

[0013] - 该碳酸化持续到基本上全部的氢氧化钙已经转化成为碳酸钙。

[0014] 可以将本发明的组合物作为颜料,用于漆中,用于纸张或者纸板中的涂料组合物中,用于纸张或者纸板中的填料组合物中,用于塑料或者印刷油墨中。

[0015] 更具体的,本发明的组合物主要特征在于权利要求 1 的特征部分所述的特征。

[0016] 本发明的方法进而特征在于权利要求 22 的特征部分所述的特征,本发明的漆、涂料、填料、聚合物和印刷油墨组合物的特征在于权利要求 40-44 的特征部分所述的特征。

[0017] 本发明的用途特征在于权利要求 47 所述的特征。

[0018] 使用本发明能够实现相当大的优点。因此,依靠该颜料组合物实现优异的不透明性,并且还可以将它作为替代品,用于代替例如漆组合物中的大于 50 重量%的白色颜料二氧化钛。

[0019] 我们已经发现当颜料颗粒是二氧化钛时,通过施加所述碳酸钙改变而能够获得的不透明度(二氧化钛和碳酸钙的重量比已经为 10 : 90... 30 : 70)在其中部分或者全部的二氧化钛被碳酸钙所代替的应用中至少几乎和 100%二氧化钛一样好。

[0020] 本发明组合物的优异性能主要归因于这样的事实,即,颜料颗粒通过所述碳酸钙结构来彼此分开使得它们之间的距离至少是大约 60nm,优选至少大约 100nm,最适宜为至少大约 120nm。

[0021] 因为碳酸钙的价格明显低于二氧化钛或者许多其他的光散射性颜料颗粒,因此本发明带来了颜料成本的明显降低。

[0022] 特别关于二氧化钛,重要的要指出的是在白色遮盖性颜料市场中不存在真正的替代它(即,二氧化钛)的产品。但是,使用二氧化钛的缺点是它的团聚倾向,在此情况中它的光散射能力明显下降。本发明另一优点是我们现在已经发现有效利用钛的高折射率(光散射率)的方式。在本发明壳的制造中,可以使用非常成本有效的材料,即,氧化钙/氢氧化钙和二氧化碳来替代昂贵的二氧化钛。

[0023] 在纸张和纸板应用中,与二氧化钛有关的另外一个问题是它的保持质量通常很差,该特性通过使用本发明的产品得到改善,因为这种产品具有比二氧化钛更大的粒度和更低的密度。更大和更轻的颗粒更容易保持在纤维网络中,并且不会与水一起除去(机械保持)。

[0024] 该制造方法是简单的和工业上有用的:它非常快,并且它是非常有效的碳酸化方法。碳酸盐壳的产生是原位进行的,在此情况中不需要单独制造 PCC。

[0025] 该方法可以在工业规模上使用。根据本发明优选的实施方案,颜料组合物的制造是连续进行的。

[0026] 在下面借助于详细的解释和附图来更清楚的说明本发明,其中

[0027] 图 1a 和 1b 是根据本发明所制造的碳酸钙-颜料颗粒组合物的电子显微照片;

[0028] 图 2 示意性表示了作为例子的本发明的沉淀反应器之一的垂直横截面;

[0029] 图 3 示意性表示了作为例子的雾化器的水平横截面图,该雾化器安装在图 2 的沉淀反应器中;

[0030] 图 4 示意性表示了作为例子的本发明的第二沉淀反应器的垂直横截面;

[0031] 图 5 示意性表示了作为例子的图 4 的沉淀反应器的雾化器;和

[0032] 图 6 示意性表示了作为例子的本发明的沉淀反应器的组的垂直横截面。

[0033] 图 1a 和 1b 表示了碳酸钙-颜料产品的电子显微照片,该产品是根据本发明制造的,并且其包含被碳酸钙颗粒包围着的二氧化钛颗粒。该碳酸钙包含如下制备的颗粒:由氢氧化钙通过碳酸化方法(即,沉淀碳酸钙,PCC)制造。图 1a 和 1b 表示了根据本发明的实施方案,碳酸钙颗粒典型地如何被碳酸化来将它们以这样的方式彼此附着,即,使它们形成至少部分包围着所述的至少一个颜料颗粒的壳。根据分析,该壳的平均厚度是至少大约 30nm,特别是至少大约 50nm,最适宜是大约 60-500nm。

[0034] 根据所述的照片,碳酸钙颗粒主要是非球形的。典型的,它们的外形(external form)主要至少是菱形的或者斜方的。

[0035] 所述颗粒是晶态的,并且它们的晶形主要是方解石或者在较小的程度上是文石。

[0036] 图 1a 和 1b 示出了碳酸钙颗粒形成了多核碳酸钙结构,颜料颗粒附着到该结构上。我们的测试已经表明碳酸钙颗粒和颜料颗粒(其在该照片上是二氧化钛颗粒)是彼此强烈附着的。大部分的碳酸钙颗粒(即,大于 50%,典型的甚至大于 90%或者 95%)在干颜料组合物和该颜料组合物的含水浆料二者中都保持附着到碳酸钙晶体上。

[0037] 用于碳酸钙-颜料聚集体的属性“稳定的”表示相当大的百分比（至少大约 50 重量%，特别是大约 75 重量%，最适宜是至少大约 90 重量%）的颜料颗粒（其是聚集体的一部分）保持附着到碳酸钙颗粒上，即使将该碳酸钙-颜料聚集体分散在水中然后干燥，或者反之，也即即使将它们干燥成粉末形式然后分散在水中时亦是如此。

[0038] 不透明性意味着在所述的实施方案中，碳酸钙-颜料聚集体作为颜料将良好的不透明性赋予了它混入其中的中间试剂（当替代部分的或者全部的颜料时）。典型的，该不透明性是与相关的颜料相同量级的（具有大约 10% 的变化范围）。优异的不透明度主要归因于上述事实，即，可以将颜料颗粒（其被所述的壳覆盖）彼此保持在一定距离，以产生最佳不透明度并且这些颗粒的保持性是良好的并且它们均匀分布在中间试剂中。

[0039] 碳酸钙颗粒所形成的壳部分或者全部包围着大约 1-20 个，特别是大约 1-10 个，优选 1-3 个颜料颗粒。在该图中，难以将各个二氧化钛颗粒与碳酸钙区分开，因为前者完全被后者所包围。

[0040] 碳酸钙结构由碳酸钙颗粒形成，所述碳酸钙颗粒在碳酸化以将它们附着到其他颗粒上之前的初始平均尺寸是大约 20-250nm。当碳酸钙颗粒聚结时，它们形成了基本上连续的表面。

[0041] 颜料颗粒和碳酸钙颗粒的重量比是大约 90 : 10...5 : 95，优选大约 60 : 40...5 : 95，和特别是大约 40 : 60...10 : 90。图 1a 和 1b 的组合物代表了这样情况，在其中二氧化钛的量平均是颜料和碳酸钙总量的大约 18 重量%，碳酸钙的量平均是大约 82 重量%。

[0042] 在制造中，通过选择待碳酸化的含水浆料中的氢氧化钙和碳酸钙的量使得最终颜料组合物中的碳酸钙百分比对应于预定的重量百分比，以将光散射性颜料与碳酸钙的重量比调整到期望的比例。

[0043] 颜料组合物可以包含除了颜料颗粒和碳酸钙颗粒之外的其他成分，例如分散剂，表面改性剂和稳定剂或者其混合物。但是，它们的总量最大是组合物总重量的大约 20 重量%，典型的低于 10%。

[0044] 本发明的组合物典型的是通过如下来制造的：

[0045] - 通过将包含颜料颗粒的带有氢氧化钙的含水浆料雾化到带有二氧化碳的气体中，以碳酸化该氢氧化钙来产生碳酸钙，进而产生颜料组合物；和

[0046] - 通过选择含水浆料中的氢氧化钙的量以使颜料组合物中的碳酸钙百分比对应于预定的重量百分比。

[0047] 在该方法中，碳酸钙颗粒是从氢氧化钙和二氧化碳中以这样的方式沉淀的，即，碳酸钙颗粒粘附到颜料颗粒的表面上并且被碳酸化以将它们附着到其他碳酸钙颗粒上，在该情况中形成了基本上不透明的和稳定的颜料-碳酸钙聚集体，其至少部分覆盖有碳酸钙颗粒。

[0048] 优选该带有氢氧化钙的含水浆料（其包含二氧化钛颗粒）是至少基本上无纤维的，在该情况中全部的待沉淀的氢氧化钙可用于颜料颗粒的涂覆。

[0049] 该方法使得能够通过选择含水浆料中氢氧化钙和碳酸钙的量使得最终的颜料组合物中碳酸钙的百分比对应于预定的重量百分比，来将颜料颗粒和碳酸钙的重量比调整到期望的比例。

[0050] 典型地,使得该包含颜料颗粒的带有氢氧化钙的含水浆料通过高能混合区,在该区域中含水浆料碎裂成为小滴或者甚至雾滴,然后滴入带有二氧化碳的气体中。该碳酸化持续到基本上全部的氢氧化钙已经转化成为碳酸钙为止。

[0051] 图 1a 和 1b 表示了包含二氧化钛的碳酸钙组合物。二氧化钛的晶形进而可以是金红石或者锐钛矿型。但是,本发明的方案还适于其他光散射性和/或吸收性颜料,例如氢氧化铝,硫酸钡,高岭土,石膏,研磨的或者沉淀的碳酸钙,白垩或者其混合物,以及适于有机颜料材料,例如塑料颜料和炉黑及其混合物。

[0052] 在本发明的方法中,将包含颜料颗粒的带有氢氧化钙的含水浆料滴入带有二氧化碳的气体中,来碳酸化该氢氧化钙,目的是形成包含碳酸钙的颜料组合物。该方法优选在过量的二氧化碳存在下进行,在该情况中,碳酸钙的形成仅仅受限于供入该系统中的氢氧化钙的量。在这些条件中,碳酸化典型地持续到颜料浆料的 pH 值基本上为中性为止。这里不需要加入任何酸。

[0053] 该加工以及加工装置在下面借助于图 2-6 进行详细的描述。通常,可以看到有利的是在数个阶段中进行碳酸化。在这种情况下,含水浆料经回收并且最适宜的是将其进一步进行碳酸化,其中所述含水浆料是通过将带有氢氧化钙的含水浆料雾化到二氧化碳气体中并联合碳酸化而产生的。

[0054] 根据某实施方案,含水浆料是通过将它再一次雾化到二氧化碳气体中来进一步碳酸化的。在另外一种实施方案中,它通过将二氧化碳气体鼓泡到浆料中来进一步碳酸化的。

[0055] 典型的,碳酸化是以这样的方式来连续进行的,即,使得含水浆料进行至少一次雾化。该光散射性且带有氢氧化钙的含水浆料(其包含颜料颗粒)然后通过高能混合区,在该区域中含水浆料被碎裂成小滴或者甚至雾滴,然后滴入带有二氧化碳的气体中。如果需要,在制造过程之中或者之后将分散剂、表面改性剂或者稳定剂或者其混合物加入到待制造的颜料组合物中。

[0056] 基本上,全部所述带有氢氧化钙的含水浆料可以与颜料颗粒一起加入所述碳酸化过程。但是,还可以将所述带有氢氧化钙的含水浆料逐渐的和分批地引入到碳酸化过程中,在该情况中,当将带有氢氧化钙的含水浆料供入到碳酸化过程中时,最适宜的是至少部分的所述带有氢氧化钙的含水浆料是没有颜料的。

[0057] 根据某实施方案,颜料是一点一点地加入的,并且可以与氢氧化钙分开。

[0058] 所述方法典型是在大约 30-100℃,特别是大约 50-80℃ 的温度进行的。

[0059] 在下面将更详细解释附图中所示的应用。

[0060] 图 2 示出了根据本发明的连续工作的沉淀反应器(10),该反应器包含沉淀容器(12)、安装到该沉淀容器中的雾化器(14)、用于供给带有氢氧化钙的含水浆料(其包含二氧化钛颗粒)的供料管(16)、用于沉淀性气体的入口管(18)、和用于处理过的颜料组合物的卸料管(20)。另外,该装置包含致动器(22),其包括位于致动器(22)和雾化器(14)之间的轴承和密封性组件(24)。

[0061] 雾化器(14)(其的水平截面表示在图 3 中)是通流式混合器,其具有 6 个同轴环 26, 26', 26'', 28', 28'', 28'', 装备有叶片 26a, 26' a, 26'' a, 28a, 28' a, 28'' a。在该设备(14)中,将包含二氧化钛颗粒的带有氢氧化钙的含水浆料滴入来形成小颗粒、液滴和/或固体颗粒。在雾化器中的驻留时间是短的, < 10s, 典型的 < 2s, 最典型的甚至小于 1s。

[0062] 如图 3 中的箭头所示,该雾化器的一组环 26,26',26'' 是作为转子起作用的,其在图 3 的情况中是逆时针旋转的。另外一组环 28,28',28'' 交替地放置在第一组的环之间,其也是作为转子使用的;但是,它们在这种情况下是顺时针旋转的。叶片 26a,26a',26a'' 和 28a,28a',28a'' 安装在这两组环之上,其遭遇到向外移动并且径向通过所述设备的颜料组合物,使得该组合物暴露于复现的冲击和双倍冲击。还可以通过使用这样的装置来滴入包含颜料颗粒的带有氢氧化钙的含水浆料,所述的装置具有固定环(即,定子),所述固定环位于每组顺时针旋转的环之间以及每组逆时针旋转环之间。

[0063] 包含二氧化钛颗粒的带有氢氧化钙的含水浆料穿过管(16)供给到雾化器的中心(30),从这里它由于转子叶片的移动和在该设备的中心和周边之间所产生的压力差,而径向向外朝着外面的环(28'')的开口外边缘(32)移动。在需要时,该含水浆料还可以供给到设备(14)中在环之间。如果期望,还可以通过分别的管将二氧化钛颗粒和带有氢氧化钙的含水浆料供给到雾化器(14)中,在该情况中,包含二氧化钛颗粒的带有氢氧化钙的含水浆料的形成不早于这一点。

[0064] 所述的冲击和双倍冲击、剪切力、欠压和过压的紊流和脉冲(其是通过反向旋转的转子叶片的移动所产生)将包含二氧化钛颗粒的带有氢氧化钙的含水浆料滴入成细微部分、液滴和固体颗粒。还可以如下来产生相同的效果:通过使用在同样的方向但是具有差异很大的速度旋转的转子,或者通过使用转子-定子组合。

[0065] 在本发明的方案中,如图 2 和 3 所示,沉淀性气体(precipitating gas)通过管(18)导向雾化器环的中心(30)。该气体从这个中心向外放射状流动,从而在围绕着它的雾化器和沉淀容器(12)二者中产生气态空间(34),该空间包含着该沉淀性气体。该气体是通过位于沉淀反应器顶部区域上的管(21)排出。如果期望,可以将该沉淀性气体供给到雾化器的环和/或环之间。该沉淀反应可以已经在雾化器的气态空间中开始。

[0066] 当在雾化器(14)中处理时,该包含二氧化钛颗粒的带有氢氧化钙的含水浆料产生细滴和颗粒,其从设备(14)分散到气态空间的周围区域(34')中。该细滴和颗粒是从雾化器中,主要是从它的外环区域中作为雾化流(36)而被迫喷出的。在从雾化器中喷出之后,该沉淀反应可以持续相当长的时间,同时该细滴和颗粒广泛分散到沉淀容器中。该处理过的纤维组合物下落到沉淀容器底部的池子中,并且从该容器经由管(20)卸出。

[0067] 可以选择沉淀容器(12)的合适的尺寸、形状、宽度和高度来确保所述的从雾化器喷出的小滴和颗粒在沉淀容器的气态空间(34')中保持最佳的驻留时间。例如,提高沉淀容器(12)的高度使它成为塔状,将提高纤维组合物的驻留时间。

[0068] 在沉淀反应器(10)中的加工还可以如下来调节:例如通过调整雾化器中的环数目、环间距、每个环上的叶片间距、以及叶片尺寸和位置。

[0069] 经由沉淀容器(12)底部卸出的颜料组合物可以再循环回到相同的沉淀反应器,或者供给到另外一个反应器,来完成所述的处理。

[0070] 图 4 和 5(其示出了本发明另外一种沉淀反应器和它的雾化器)使用了与图 1 和 2 所示相同的附图标记(当施用)。根据本发明,图 4 所示的另外一种沉淀反应器(10)不同于图 2 和 3 所示的设备主要在于该反应器包含装备有密闭外环的雾化器(14),和在于该沉淀反应器不包括延伸超出雾化器的单独沉淀区域。图 4 和 5 所示的方案例如在下面的情况中是适用的:假定沉淀反应已经在雾化器的气态空间中以期望的方式完成了。

[0071] 在图 4 和 5 所示的雾化器中,最外面的环(28')被密封所述环的外壳(40)包围着。该外壳包含卸料开口(42),用于从设备(14)中卸出处理过的纤维组合物。该处理过的纤维组合物可以从卸料开口(42)经由管道导出用于另外的处理或者另外的加工。如图 4 所示,从沉淀反应器卸出的材料还可以再循环回到相同的反应器或者导入另一反应器,来完成所述的碳酸化。

[0072] 两个或更多个图 2 和 4 中所示的两种类型的沉淀反应器可以顺序串联排列(in a sequential series)。图 6 表示了一组顺序串联排列的三个沉淀反应器。第一反应器是图 4 所示的类型,接下来的两个反应器是图 2 所示的类型。当适用时,附图标记是与前面的附图相同的。

[0073] 图 6 表示了三个沉淀反应器 10,10' 和 10'',在该处将包含二氧化钛颗粒的带有氢氧化钙的含水浆料用 CO_2 气体进行处理来碳酸化 Ca^{2+} 离子,即,来沉淀 CaCO_3 。该包含二氧化钛颗粒的带有氢氧化钙的含水浆料经由顶部的管导入第一沉淀反应器(10),带有二氧化碳的气体也经由管(18)导入其中。部分碳酸化的颜料组合物经由碎裂槽(48)导入第二沉淀反应器(10')。在第一沉淀反应器之后,待沉淀的氢氧化钙也可以经由管(52)加入到待处理的含水浆料中。

[0074] 从该碎裂槽(48),所述部分处理过的含水浆料(其包含颜料组合物和未沉淀的氢氧化钙)经由卸料管导入第二反应器(10')的供料管(16),其后经由该底部导入第二沉淀反应器的雾化器(14)中。沉淀性气体(18'),典型的是二氧化碳,与该颜料组合物一起导入所述设备(14)。相应的,将颜料组合物(其已经在第二反应器(10')中进行处理)和含水浆料(其包含未沉淀的氢氧化钙)经由卸料管(20')导入第三反应器(10'')的供料管(16')。从该第三反应器(10'')的底部,大部分前面处理的颜料组合物(在其中二氧化钛和碳酸钙的重量比是预定的)依靠管(20'')除去。

[0075] 可以在最后的反应器中进行颜料组合物的整理(finishing)之前,在该方法的任何阶段加入氢氧化钙或者碳酸钙。结合的碳酸钙颗粒的平均尺寸会受到氢氧化钙加入的影响。二氧化钛也可以在于最后的反应器中进行颜料组合物的整理之前,在该方法的任何阶段中加入以实现二氧化钛和碳酸钙之间期望的重量比。

[0076] 带有二氧化碳的气体经由管 18,18',18'' 导入每个反应器中。带有二氧化碳的气体经由供料管 18 供给到第一反应器 10,其引起沉淀(碳酸化)。生成的该碳酸钙颗粒沉淀在二氧化钛颗粒上,并且一定程度上该碳酸钙颗粒也沉淀在彼此之上。可以将相同的或者另外的带有二氧化碳的气体经由管 18',18'' 导入第二和第三沉淀反应器 10',10'' 中,目的是完成沉淀反应(碳酸化)。气体是经由卸料管 21,21',21'' 从反应器中除去。典型地,待除去的气体包含水蒸气和二氧化碳。将该气体导入到气体清洗和冷却设备(54)中进行处理。在该设备(54)中,将处理过的带有二氧化碳的气体再循环回到沉淀反应器中。

[0077] 所制造的组合物适于其中目前使用传统颜料例如二氧化钛的数种应用。提到的一些例子是:

[0078] ●漆组合物,其包含颜料和粘合剂,以及漆中所用的常规生产性物质和添加剂;

[0079] ●涂料组合物,其包含颜料和粘合剂,以及涂料中所用的常规生产性物质和添加剂;

[0080] ●填料组合物,其包含颜料,以及填料组合物中所用的常规生产性物质和添加

剂；

[0081] ●聚合物组合物，其包含热塑性聚合物，在其中将颜料与可能的在聚合物组合物中所用的常规生产性物质和添加剂进行混合，和

[0082] ●印刷油墨组合物，其包含混入液相中的颜料、粘合剂和可能的在印刷油墨组合物所用的着色颜料和其他生产性物质和添加剂。

[0083] 在全部的这些中，至少 1 重量%，最适宜至少 5 重量%，特别是大约 20 重量%的颜料包含任何一个上述应用的碳酸钙 - 颜料聚集体。

[0084] 下面的非限定性例子举例说明了本发明。

[0085] 实施例 1

[0086] 颜料颗粒组合物的制造

[0087] 试验中所用的原材料

[0088] 1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 含水浆料，其干物质含量是大约 17%， $T = 60^\circ\text{C}$

[0089] 2. 市售二氧化钛，淘析为大约 50%的干物质， $T = 20^\circ\text{C}$

[0090] 3. 带有 CO_2 的气体， $T = 20^\circ\text{C}$ 。

[0091] 根据本发明的方法，颜料颗粒组合物是如下来制备的：将所需量的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 浆料和二氧化钛浆料供给到一组沉淀反应器中（如图 6 所示），目的是在沉淀后产生质量比为 30/70 的二氧化钛 / PCC。过量的带有二氧化碳的气体也供给到所述沉淀反应器中。该带有氢氧化钙的含水钛浆料（其包含二氧化钛颗粒）通过被引导通过高能混合区而在带有二氧化碳的气体中碎裂成为小滴。

[0092] 部分处理过的颜料组合物由第一沉淀反应器泵送到第二沉淀反应器中，和此外，从这里泵送到第三沉淀反应器中，由其获得了本发明的颜料颗粒组合物，其干物质百分比为 24%，温度为 65°C 。在第三沉淀反应器之后的颜料组合物的 pH 是 6.9，即，基本上全部的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 已经沉淀为碳酸钙。该颜料组合物的碳酸钙百分比是通过滴定来测量的。结果是 69.9%，如同期望的那样。

[0093] 实施例 2

[0094] 根据本发明的方法制造了颜料组合物，其中二氧化钛和碳酸钙的质量比是 18/82。该组合物的干物质含量增加到 60%，将分散剂加入其中，由此获得非常容易流动的颜料浆料。使用该产物制备了完全无光泽和高填充的（ $\text{PVC} > 70\%$ ）底漆，所述制备方式使得不改变其他组分，除了将 50 重量份的二氧化钛用相当量的本发明颜料组合物代替之外（按照干物质 / 干物质计算）。

[0095] 二氧化钛占该参考漆的 8.0 重量%。

[0096] 测试点包含 4.0 重量%的二氧化钛和 4.0 重量%的本发明的颜料组合物。测量了以此方式制备的漆的遮盖力，并且获得了下面的结果：

[0097] 参照 96.3%

[0098] 测试点 96.2%

[0099] 实施例 3

[0100] 使用离心机将水从实施例 1 的颜料组合物中除去，并且加入分散剂，由此获得非常易于流动的颜料浆料，其干物质含量是 60%。将该产品用于替代二氧化钛，其用于涂覆卡纸板，涂覆方式使得不影响涂料糊的其他组分。参考糊包含了 4 份的二氧化钛和 96 份的研

磨碳酸钙。在测试点 1,将一半的二氧化钛用本发明的颜料组合物替代;在测试点 2,将全部的二氧化钛用本发明的颜料组合物替代。将该糊在卡纸板上施涂 $12\text{g}/\text{m}^2$ 。该涂层是通过溶解来从最终的纸板上除去的,然后测量卡纸板的不透明度。获得了下面的结果:

[0101] 参照 78.4%

[0102] 测试点 1 78.3%

[0103] 测试点 2 78.6%

[0104] 实施例 4

[0105] 用作纸张中的填料的二氧化钛是以这样的方式用本发明的颜料组合物替代的,即,不改变纸张制造中所用的其他组分。作为第二参照,一些纸张是如下来制备的:使用二氧化钛和偏三角面体 (scalenohedric) 市售 PCC 的混合物作为填料,比例与本发明产品中的二氧化钛和碳酸钙的比例相同,即,30/70。该纸张的克重是 $60\text{g}/\text{m}^2$,填料百分比是 10%。测量了以此方式制备的纸张的不透明度,并且获得了下面的结果:

[0106] 参照 1 85.5%

[0107] 参照 2 83.8%

[0108] 测试点 1 85.7%

[0109] 本发明不局限于上面的解释和实施例。相反,旨在本发明在下面所述的权利要求所确定的界限内广泛适用。

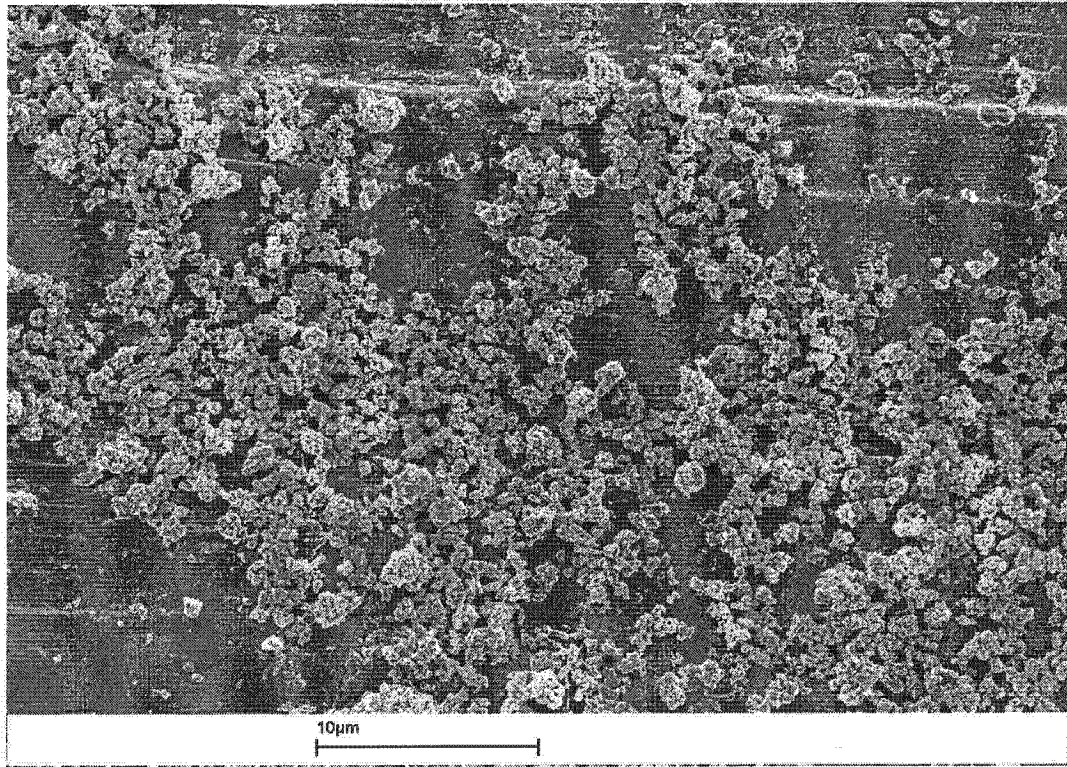


图 1A

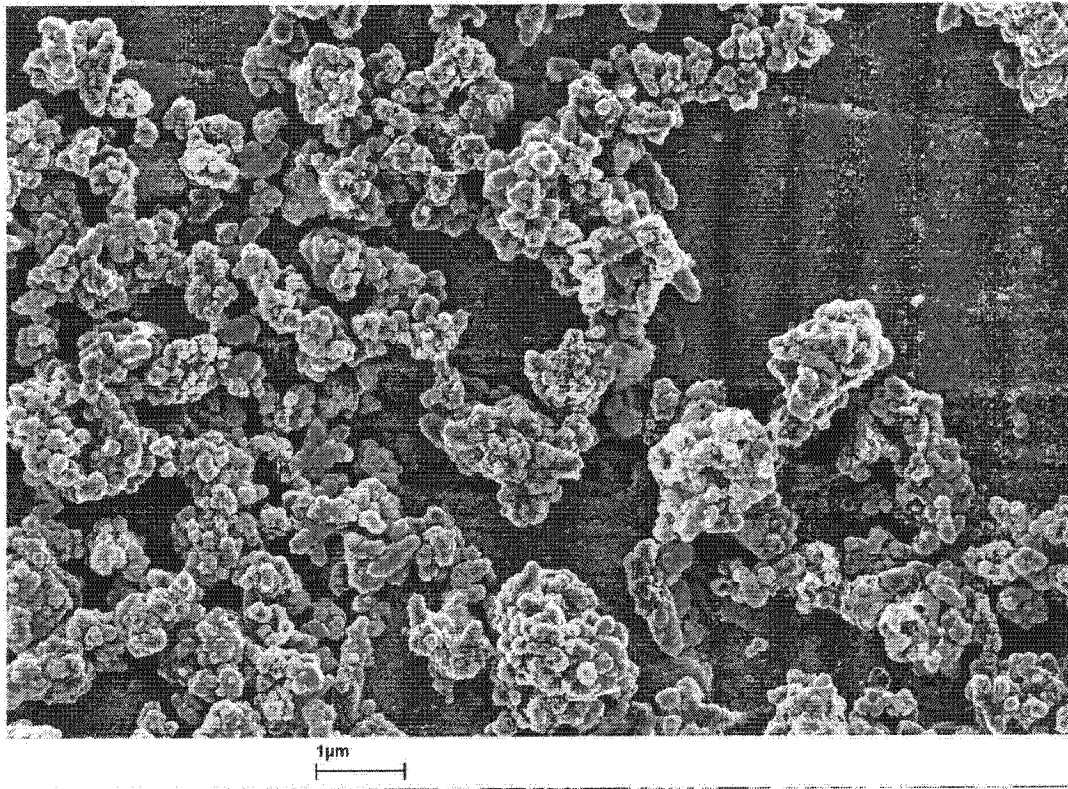


图 1B

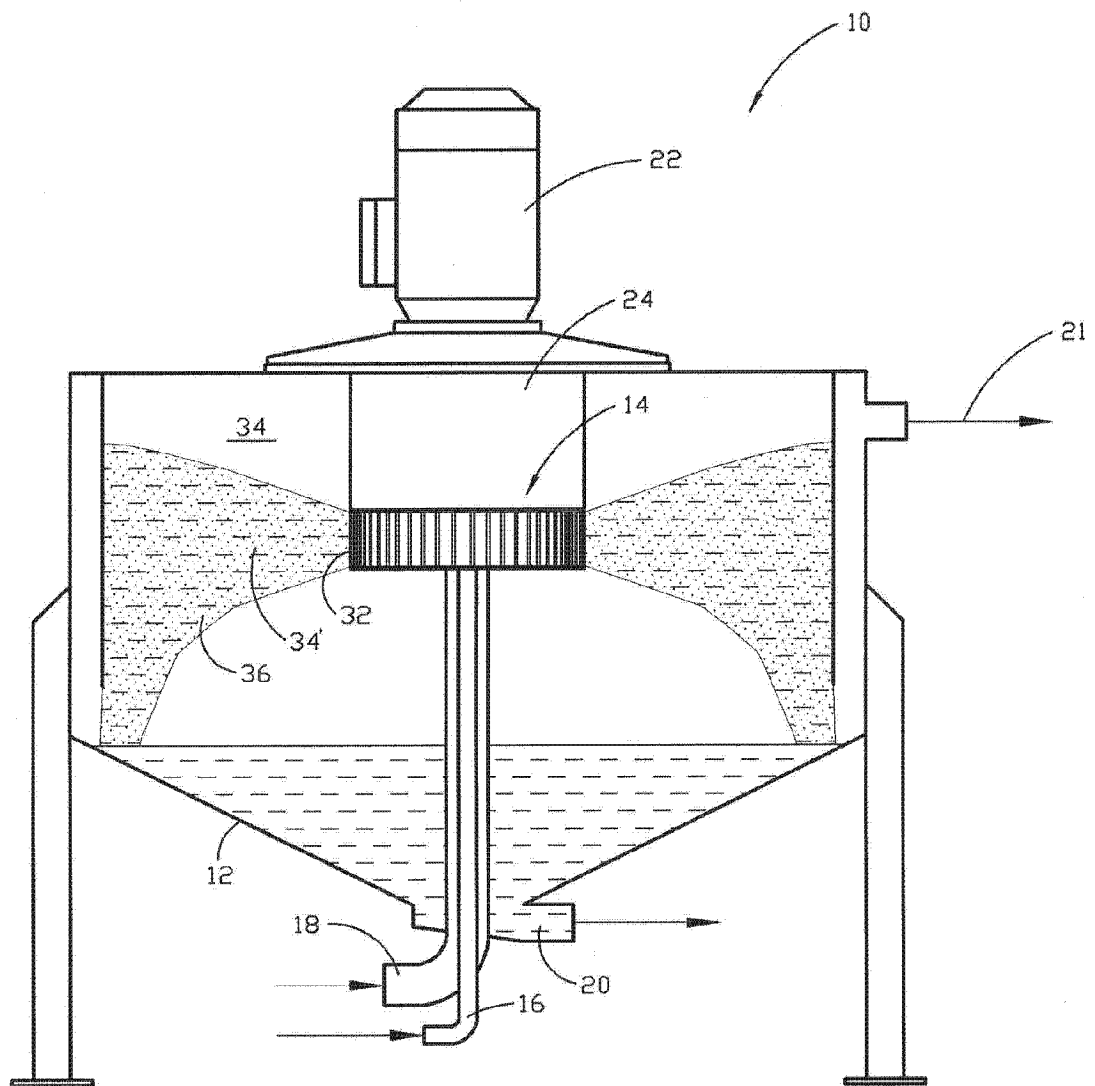


图 2

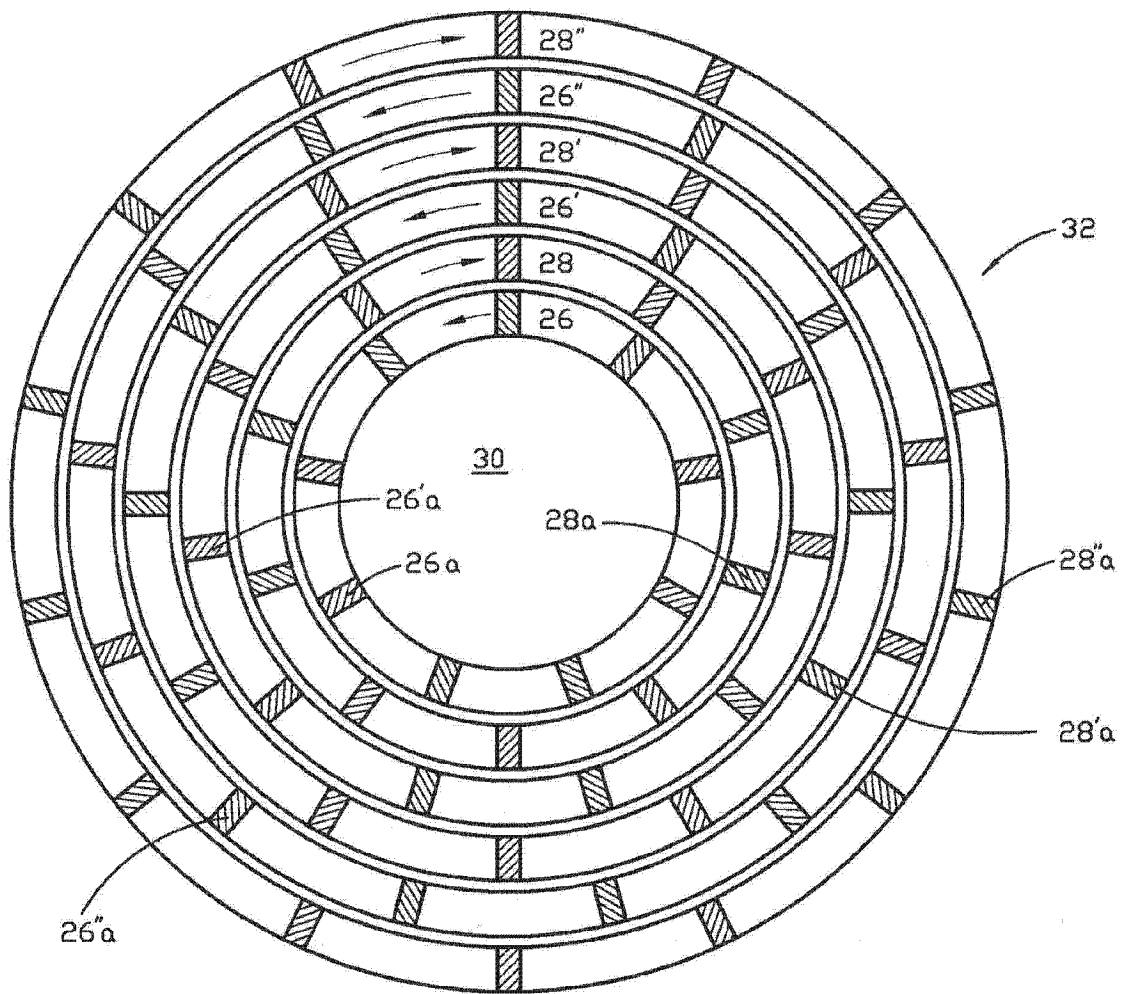


图 3

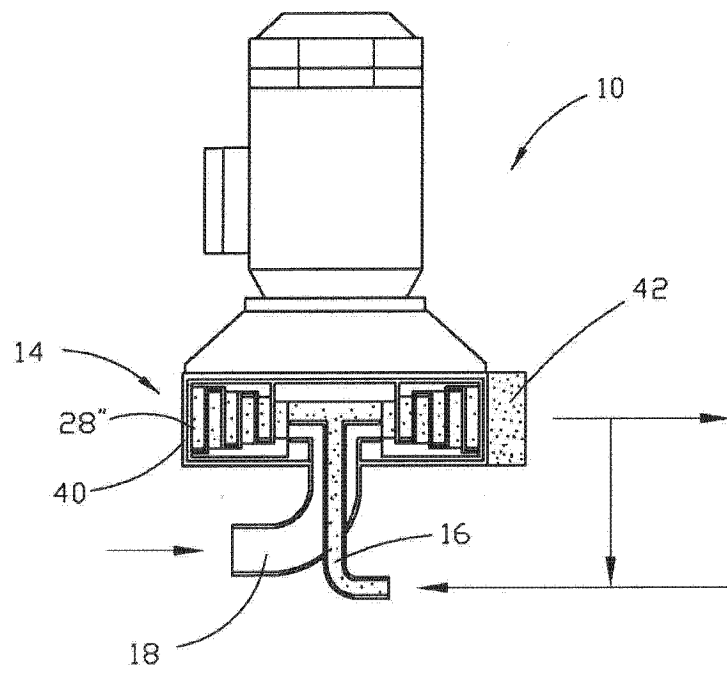


图 4

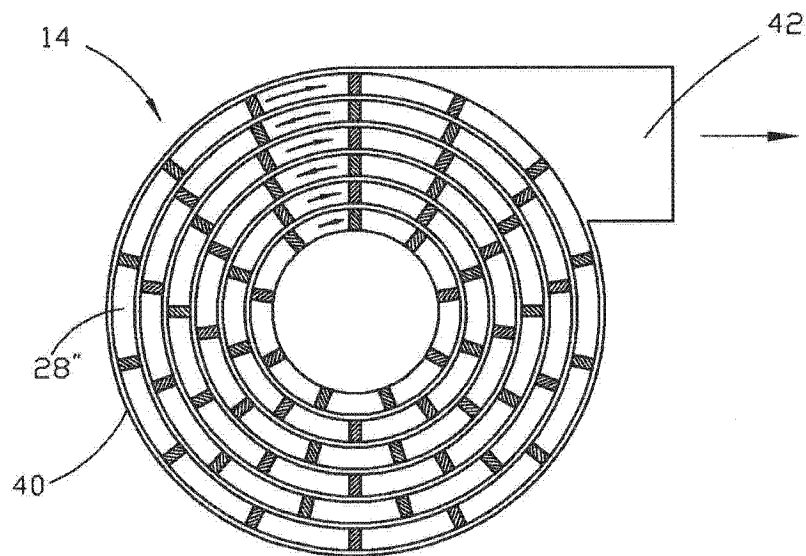


图 5

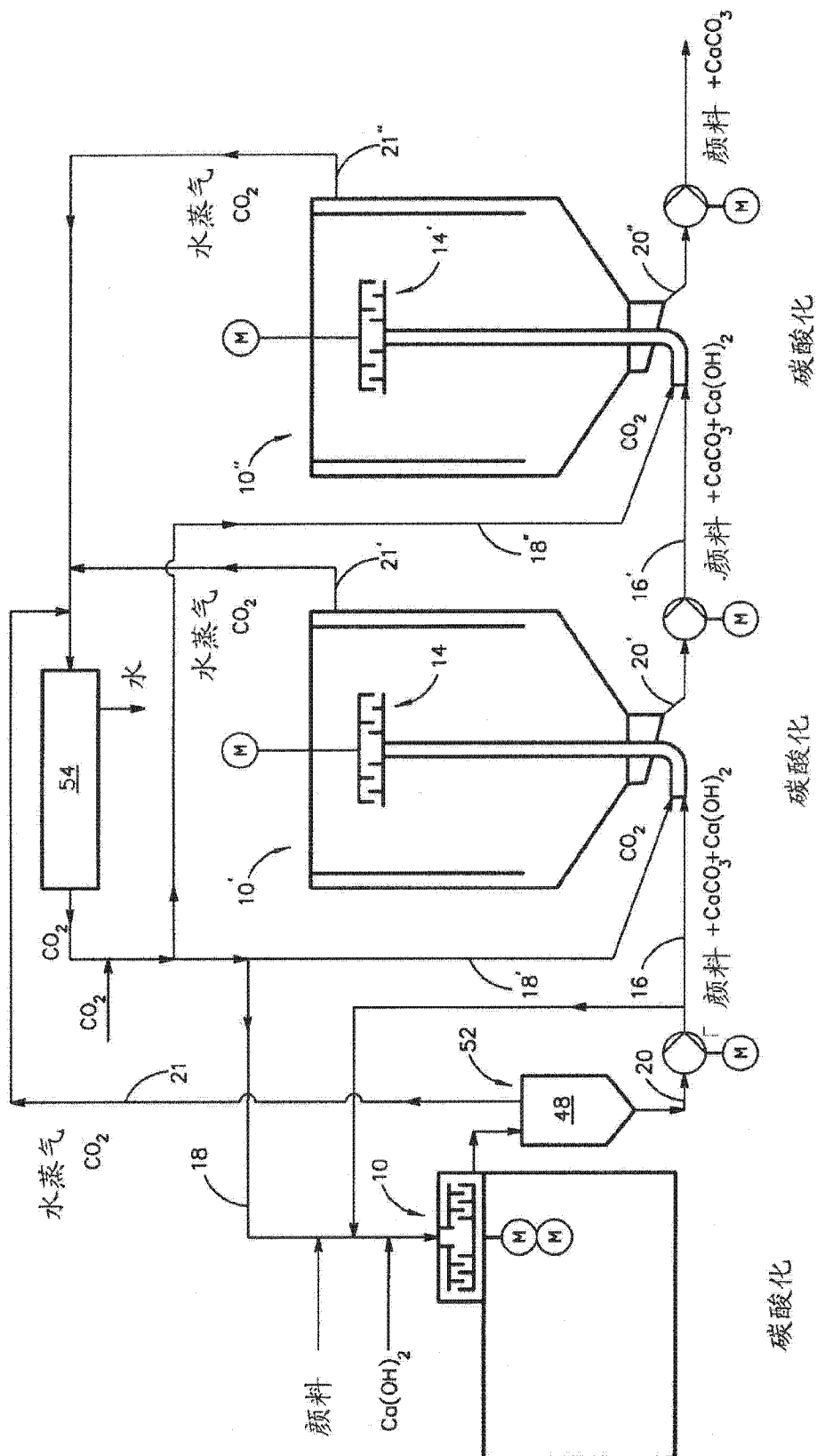


图 6