



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101282909 B

(45) 授权公告日 2013. 01. 23

(21) 申请号 200680037567. X

(22) 申请日 2006. 09. 12

(30) 优先权数据

05077111. 2 2005. 09. 16 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 04. 09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/IB2006/002649 2006. 09. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02007/031869 EN 2007. 03. 22

(73) 专利权人 欧米亚发展集团

地址 瑞士奥弗崔根

(72) 发明人 克里斯蒂安·赖纳 迈克尔·波尔

(74) 专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理

有限责任公司 11204

代理人 王达佐 韩克飞

(51) Int. Cl.

C01F 11/18 (2006. 01)

C09C 1/02 (2006. 01)

C09C 3/04 (2006. 01)

D21H 19/38 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0850880 B1, 1998. 07. 01, 权利要求 1, 4.

审查员 王岩

权利要求书 5 页 说明书 11 页

(54) 发明名称

生产 GCC 和 PCC 型超细共研磨碳酸钙材料的经济方法, 所获得的产品及其用途

(57) 摘要

本发明的目的在于提供以具有成本效益的方式获得包含 GCC 和 PCC 的碳酸钙材料的方法, 该碳酸钙材料中细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 80%、优选大于 85%、更优选大于 90%、甚至更优选大于 95%, 并且其比表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$, 其中对 GCC 和 PCC 共研磨, 有可能与至少另一种矿物材料共研磨。本发明的另一目的在于水性悬浮液形式的共研磨碳酸钙材料和干产品形式的共研磨碳酸钙材料。本发明的又一目的在于这样的产品在使用矿物材料的任何部门中的用途以及特别在造纸、涂料以及塑料工业中的用途。

1. 生产包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料的方法,其具有:
 - 细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 80%, 以及
 - BET 比表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$;并且所述方法的特征在于其包括以下步骤:
 - (a) 提供至少一种以水性悬浮液形式的碳酸钙材料,
 - (b) 共研磨 GCC 和 PCC, 任选地, 与至少另一种矿物材料共研磨,
 - (c) 任选地筛选和 / 或浓缩步骤 (b) 后所获得的所述共研磨碳酸钙材料,
 - (d) 任选地干燥步骤 (b) 或 (c) 后所获得的所述共研磨碳酸钙材料。
2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 85%。
3. 如权利要求 1 所述的方法, 其中细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 90%。
4. 如权利要求 1 所述的方法, 其中细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 95%。
5. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 90%, 所述 BET 比表面积小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。
6. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 85%, 所述 BET 比表面积小于 $18\text{m}^2/\text{g}$ 。
7. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 80%, 所述 BET 比表面积小于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。
8. 如权利要求 1 至 7 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于在步骤 (a) 中, 以水性悬浮液的形式提供所述碳酸钙材料, 并且所述水性悬浮液的特征在于固含量为 20% 至 80%。
9. 如权利要求 8 所述的方法, 其中所述固含量为 50% 至 75%。
10. 如权利要求 9 所述的方法, 其中所述固含量为 50% 至 70%。
11. 如权利要求 1 至 7 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于在步骤 (a) 中以水性悬浮液的形式提供的所述碳酸钙材料为 GCC。
12. 如权利要求 1 至 7 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于实施步骤 (c)。
13. 如权利要求 1 至 7 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于实施步骤 (d)。
14. 如权利要求 1 至 7 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于步骤 (b) 中 GCC 和 PCC 的共研磨在水介质中进行, 其中所述碳酸钙的浓度为 20% 至 80% (按照碳酸钙的干重)。
15. 如权利要求 14 所述的方法, 其中所述碳酸钙的浓度为 50% 至 75%。
16. 如权利要求 15 所述的方法, 其中所述碳酸钙的浓度为 50% 至 70%。
17. 如权利要求 1 至 7 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于在步骤 (b) 之前、之中或之后加入以相对于总干矿物材料的 0 至 2% 重量比存在的至少一种分散剂和 / 或助磨剂。
18. 如权利要求 17 所述的方法, 其中相对于总干矿物材料的重量比为 0.2% 至 1.4%。
19. 如权利要求 18 所述的方法, 其中相对于总干矿物材料的重量比为 0.5% 至 1.2%。
20. 如权利要求 1 至 7 中任一权利要求所述的方法, 其特征在于步骤 (b) 中 GCC 和 PCC 的所述共研磨在选自滑石、粘土、 Al_2O_3 、 TiO_2 或其混合物的至少另一种矿物材料存在下进行。
21. 如权利要求 20 所述的方法, 其特征在于步骤 (b) 中 GCC 和 PCC 的所述共研磨在选自滑石、粘土或其混合物的至少另一种矿物材料存在下进行。
22. 如权利要求 21 所述的方法, 其特征在于步骤 (b) 中 GCC 和 PCC 的所述共研磨在滑

石存在下进行。

23. 如权利要求 21 所述的方法,其特征在于步骤 (b) 中 GCC 和 PCC 的所述共研磨在粘土存在下进行。

24. 如权利要求 1 至 7 中任一权利要求所述的方法,其特征在于在 pH 大于 7 时发生步骤 (b) 中 GCC 和 PCC 的所述共研磨。

25. 如权利要求 24 所述的方法,其特征在于在 pH 大于 10 时发生步骤 (b) 中 GCC 和 PCC 的所述共研磨。

26. 如权利要求 25 所述的方法,其特征在于在 pH 大于 11 时发生步骤 (b) 中 GCC 和 PCC 的所述共研磨。

27. 如权利要求 1 至 7 中任一权利要求所述的方法,其特征在于在步骤 (b) 的 GCC 和 PCC 的所述共研磨过程中,使研磨机内容物的温度升至大于 60℃。

28. 如权利要求 27 所述的方法,其中所述温度升至大于 90℃。

29. 如权利要求 28 所述的方法,其中所述温度升至大于 100℃。

30. 如权利要求 1 至 7 中任一权利要求所述的方法,其特征在于 PCC 的重量分数相对于 GCC 和 PCC 的总重为 10%至 90%。

31. 如权利要求 30 所述的方法,其中 PCC 的重量分数相对于 GCC 和 PCC 的总重为 20%至 80%。

32. 如权利要求 31 所述的方法,其中 PCC 的重量分数相对于 GCC 和 PCC 的总重为 30%至 70%。

33. 如权利要求 1 至 7 中任一权利要求所述的方法,其特征在于在含二氧化铈的氧化锆研磨珠作为研磨介质存在下,进行步骤 (b) 中 GCC 和 PCC 的所述共研磨,这样的珠具有:

- 二氧化铈含量相对于所述珠的总重为 14%至 20%重量比;

以及

- 烧结后形成所述珠的颗粒的平均粒度小于 1 μ m。

34. 如权利要求 33 所述的方法,其中二氧化铈含量相对于所述珠的总重为 15%至 18%重量比。

35. 如权利要求 34 所述的方法,其中二氧化铈含量相对于所述珠的总重为 16%重量比。

36. 如权利要求 33 所述的方法,其中烧结后形成所述珠的颗粒的平均粒度小于 0.5 μ m。

37. 如权利要求 36 所述的方法,其中烧结后形成所述珠的颗粒的平均粒度小于 0.3 μ m。

38. 如权利要求 33 所述的方法,其特征在于研磨前所述珠的初始直径为 0.2mm 至 1.5mm。

39. 如权利要求 38 所述的方法,其特征在于研磨前所述珠的初始直径为 0.4mm 至 1.0mm。

40. 包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料,其特征在于通过权利要求 1 至 7 中任一权利要求所述的方法获得所述材料。

41. 包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料,其特征在于所述材料是水性悬浮液形式,其

具有：

- 细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 80%，以及
 - BET 比表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。
42. 如权利要求 41 所述的共研磨碳酸钙材料，其中细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 85%。
43. 如权利要求 42 所述的共研磨碳酸钙材料，其中细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 90%。
44. 如权利要求 43 所述的共研磨碳酸钙材料，其中细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 95%。
45. 如权利要求 43 所述的共研磨碳酸钙材料，其特征在于细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 90%，所述 BET 比表面积小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。
46. 如权利要求 42 所述的共研磨碳酸钙材料，其特征在于细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 85%，所述 BET 比表面积小于 $18\text{m}^2/\text{g}$ 。
47. 如权利要求 41 所述的共研磨碳酸钙材料，其特征在于细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 80%，所述 BET 比表面积小于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。
48. 如权利要求 41 或 42 所述的共研磨碳酸钙材料，其特征在于所述材料含有 20% 至 80% 干重的碳酸钙材料。
49. 如权利要求 48 所述的共研磨碳酸钙材料，其特征在于所述材料含有 40% 至 75% 干重的碳酸钙材料。
50. 如权利要求 49 所述的共研磨碳酸钙材料，其特征在于所述材料含有 60% 至 70% 干重的碳酸钙材料。
51. 如权利要求 41 或 50 所述的共研磨碳酸钙材料，其特征在于所述 PCC 的重量分数相对于所述 GCC 和 PCC 的总重为 10% 至 90%。
52. 如权利要求 51 所述的共研磨碳酸钙材料，其中所述 PCC 的重量分数相对于所述 GCC 和 PCC 的总重为 20% 至 80%。
53. 如权利要求 52 所述的共研磨碳酸钙材料，其中所述 PCC 的重量分数相对于所述 GCC 和 PCC 的总重为 30% 至 70%。
54. 如权利要求 41 或 42 所述的共研磨碳酸钙材料，其特征在于所述材料的陡度因子为至少 30。
55. 如权利要求 54 所述的共研磨碳酸钙材料，其中所述陡度因子为至少 40。
56. 如权利要求 55 所述的共研磨碳酸钙材料，其中所述陡度因子为至少 45。
57. 如权利要求 41 或 42 所述的共研磨碳酸钙材料，其特征在于 d_{50} 为 $0.2\ \mu\text{m}$ 至 $2.0\ \mu\text{m}$ 。
58. 如权利要求 57 所述的共研磨碳酸钙材料，其中所述 d_{50} 为 $0.2\ \mu\text{m}$ 至 $0.8\ \mu\text{m}$ 。
59. 如权利要求 58 所述的共研磨碳酸钙材料，其中所述 d_{50} 为 $0.25\ \mu\text{m}$ 至 $0.45\ \mu\text{m}$ 。
60. 如权利要求 41 或 42 所述的共研磨碳酸钙材料，其特征在于所述水性悬浮液含有至少一种分散剂和 / 或助磨剂，这样的分散剂和 / 或助磨剂相对于总干矿物材料占 0 至 2% 重量比。
61. 如权利要求 60 所述的共研磨碳酸钙材料，其中分散剂和 / 或助磨剂相对于所述总

干矿物材料占 0.2% 至 1.4% 重量比。

62. 如权利要求 61 所述的共研磨碳酸钙材料, 其中分散剂和 / 或助磨剂相对于所述总干矿物材料占 0.5% 至 1.2% 重量比。

63. 如权利要求 41 或 42 所述的共研磨碳酸钙材料, 其特征在于经过 40 μm 滤网的浆液含有小于 1000ppm 的 ZrO_2 以及小于 200ppm 的 CeO_2 。

64. 如权利要求 63 所述的共研磨碳酸钙材料, 其特征在于所述浆液表征为 : $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ 重量比为 4 至 6.5。

65. 如权利要求 64 所述的共研磨碳酸钙材料, 其中所述浆液表征为 : $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ 重量比为 4.6 至 5.7。

66. 如权利要求 65 所述的共研磨碳酸钙材料, 其中所述浆液表征为 : $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ 重量比为 5.3。

67. 包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料, 其特征在于所述材料为干产品形式, 其具有:

- 细度小于 1 μm 的微粒的分数大于 80%, 以及
- BET 比表面积小于 25 m^2/g 。

68. 如权利要求 67 所述的共研磨碳酸钙材料, 其中细度小于 1 μm 的微粒的分数大于 85%。

69. 如权利要求 68 所述的共研磨碳酸钙材料, 其中细度小于 1 μm 的微粒的分数大于 90%。

70. 如权利要求 69 所述的共研磨碳酸钙材料, 其中细度小于 1 μm 的微粒的分数大于 95%。

71. 如权利要求 69 所述的共研磨碳酸钙材料, 其特征在于细度小于 1 μm 的微粒的分数大于 90%, 所述 BET 比表面积小于 20 m^2/g 。

72. 如权利要求 68 所述的共研磨碳酸钙材料, 其特征在于细度小于 1 μm 的微粒的分数大于 85%, 所述 BET 比表面积小于 18 m^2/g 。

73. 如权利要求 67 所述的共研磨碳酸钙材料, 其特征在于细度小于 1 μm 的微粒的分数大于 80%, 所述 BET 比表面积小于 15 m^2/g 。

74. 如权利要求 67 或 68 所述的共研磨碳酸钙材料, 其特征在于所述 PCC 的重量分数相对于所述 GCC 和 PCC 的总重为 10% 至 90%。

75. 如权利要求 74 所述的共研磨碳酸钙材料, 其中所述 PCC 的重量分数相对于所述 GCC 和 PCC 的总重为 20% 至 80%。

76. 如权利要求 75 所述的共研磨碳酸钙材料, 其中所述 PCC 的重量分数相对于所述 GCC 和 PCC 的总重为 30% 至 70%。

77. 如权利要求 67 或 68 所述的共研磨碳酸钙材料, 其特征在于所述材料的陡度因子为至少 30。

78. 如权利要求 77 所述的共研磨碳酸钙材料, 其中所述材料的陡度因子为至少 40。

79. 如权利要求 78 所述的共研磨碳酸钙材料, 其中所述材料的陡度因子为至少 45。

80. 如权利要求 67 或 79 所述的共研磨碳酸钙材料, 其特征在于 d_{50} 为 0.2 μm 至 2.0 μm 。

81. 如权利要求 80 所述的共研磨碳酸钙材料,其中所述 d_{50} 为 $0.2\ \mu\text{m}$ 至 $0.8\ \mu\text{m}$ 。
82. 如权利要求 81 所述的共研磨碳酸钙材料,其中所述 d_{50} 为 $0.25\ \mu\text{m}$ 至 $0.45\ \mu\text{m}$ 。
83. 如权利要求 67 或 68 所述的共研磨碳酸钙材料,其特征在于所述材料表征为 : $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ 重量比为 4 至 6.5。
84. 如权利要求 83 所述的共研磨碳酸钙材料,其中所述材料表征为 : $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ 重量比为 4.6 至 5.7。
85. 如权利要求 84 所述的共研磨碳酸钙材料,其中所述材料表征为 : $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ 重量比为 5.3。
86. 权利要求 40 至 85 中任一权利要求所述的包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料在造纸中、在涂料以及塑料中的用途。
87. 如权利要求 86 所述的共研磨碳酸钙材料在纸涂层中的用途。

生产 GCC 和 PCC 型超细共研磨碳酸钙材料的经济方法, 所获得的产品及其用途

[0001] 本发明的目的在于提供获得包含 GCC(重质碳酸钙)和 PCC(沉淀碳酸钙)的碳酸钙材料的方法。所述材料适用于许多领域,例如适用于造纸工业。

[0002] 本发明的另一目的在于提供获得包含 GCC 和 PCC 的碳酸钙材料的方法,该碳酸钙材料中细度小于 $1\mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 80%、优选大于 85%、更优选大于 90%、甚至更优选大于 95%,以及其 BET 比表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0003] 当细度小于 $1\mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 95%时,所述 BET 比表面积优选小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。当细度小于 $1\mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 90%、大于 85%、大于 80%时,所述 BET 比表面积分别优选小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、小于 $18\text{m}^2/\text{g}$ 、小于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。这样的材料导致涂布这类材料的纸具有优良的性能,尤其是在光泽方面。

[0004] 本发明的另一目的在于提供获得具有上述粒度特征的包含 GCC 和 PCC 的碳酸钙材料的方法,其中 GCC 和 PCC 可能与至少另一种矿物材料共研磨。

[0005] 本发明的另一目的涉及通过该方法获得的共研磨碳酸钙材料(即:含有共研磨的 GCC 和 PCC 的水性矿浆和含有共研磨的 GCC 和 PCC 的干产品)。

[0006] 本发明的另一目的涉及这样的产品在使用矿物材料的任何部门中的用途以及特别在造纸、涂料以及塑料工业中的用途。

[0007] 许多类型的矿物用于造纸工业的纸涂料配方。粘土由于其相对于其它矿物颜料成本较低,因而传统上用于该用途。

[0008] 碳酸钙(CaCO_3)既可用于涂布颜料又可用作填充颜料,且众所周知其改善最终产品的某些光学性能,例如光泽、不透明度或亮度。碳酸钙可有两种类型:重质或天然碳酸钙,被称为 GCC;以及合成或沉淀碳酸钙,被称为 PCC。

[0009] 重质碳酸钙是从诸如石灰石、大理石或白垩等自然资源获得并经过诸如研磨等处理加工的碳酸钙。沉淀碳酸钙是合成材料,通常通过二氧化碳和石灰在水性环境中反应后沉淀获得。该 PCC 可以是菱面体的和/或偏三角面体的和/或文石质的(aragonitic)。根据本领域所属技术人员的需要,可以例如使用硬脂酸对该 GCC 或 PCC 进行另外地表面处理。

[0010] 自 GCC 和 PCC 均存在于纸涂料配方中的情况受到关注以来,许多年来,需要为本领域技术人员提供包含 GCC 和 PCC 的矿浆以更精确地调节被涂布的纸的最终性质。涉及天然碳酸钙和沉淀碳酸钙在造纸工业中的使用的出版物包括,例如“PCC or GCC, factors determining calcium carbonate choice in alkaline conversion(PCC 或 GCC, 确定碱性转化中碳酸钙选择的因素)”(1995 年 11 月第 28 届纸浆和纸年会(Pulp and Paper Annual Meeting)后出版)和“GCC vs. PCC as the primary filler for uncoated and coated wood-free paper(作为未涂布和涂布的不含磨木浆的纸张的主要填料的 GCC 和 PCC 的比较)”(Tappi Journal 2000, 83(5), pp 76):这些出版物涉及用于造纸工业的 PCC/GCC 混合物的性质。在“Chalk: a calcium carbonate for the high-filled sheet(白垩:用于高填充板的碳酸钙)”(TAPPI Proceedings, April 5-8 1992, Papermakers Conference, Book 2, Opryland Hotel, Nashville TN, TAPPI Press, pp. 515-520)中,作者提出与 PCC 相关的缺

陷可以通过与诸如GCC的其它填料协同使用这种矿物而克服。最后,在“Coating structure with calcium carbonate pigments and its influence on paper and print gloss(碳酸钙颜料的涂布结构及其对纸和印刷光泽的影响)”(Pulp & Paper Canada, 2004, 105(9), pp. 43-46) 中研究了包括GCC和PCC在内的不同颜料混合物对包括光泽和印刷光泽在内的纸性质的影响。由于这些出版物证明需要获得用于造纸工业的GCC和PCC的混合物,因此申请人强调这些出版物似乎属于本发明的技术背景。然而,这些出版物均未教导或揭示GCC和PCC的共研磨,以及进一步获得给定细度分数的共研磨GCC和PCC的可能性,而这是本发明的目的之一。

[0011] 根据本领域所属技术人员改善被涂布的纸的某些最终性质的要求,对于技术人员还存在改善最终产品的某些光学性能的其它需求,例如改善光泽的需求。对于该需求,本领域所属技术人员已知用于纸涂料配方的矿物物质的细度是最重要的标准:矿物物质的细度与被涂布的纸的光学性能的改善有很大关系。

[0012] 在该领域,本领域所属技术人员已知EP 0894836公开了由水、市售的分散剂以及团聚的含碳酸盐颜料组成的浆液。所述分散剂阻止团聚颜料在该浆液中的离解。在所述含碳酸盐颜料的粒度分布中,80%至99%重量比的微粒粒径小于 $2\mu\text{m}$,50%至90%重量比的微粒粒径小于 $1\mu\text{m}$,以及0至10%重量比的微粒粒径小于 $0.2\mu\text{m}$,陡度因子(50%重量比的直径与20%重量比的直径的比率)为1.5-2.0,以及孔隙率为45%-65%。显然,该发明仅涉及方解石、大理石以及白垩型的天然碳酸钙;此外,该发明在于分散方法并且未教导上述含碳酸盐颜料的研磨。US 2002155055解决了减少用于造纸的碳酸钙组合物的粒度分布宽度的问题,但是如本发明人所认识的(参见[0007]),其专门针对重质碳酸钙。所提出的解决方案涉及包括以下步骤的方法:形成天然碳酸钙的无分散剂水性悬浮液;湿研磨该悬浮液以产生具有陡度比(A)的碳酸钙组合物;以及在低于 35°C 的温度下老化该悬浮液以产生具有小于陡度比(A)的陡度比(B)的碳酸钙组合物。在该文章中,将陡度因子定义为当使用Sedigraph™描述粒度分布时,75%质量的微粒的平均直径与25%质量的微粒的平均直径之比。

[0013] 还存在现有技术文件,其涉及单一类型或两种类型(GCC和PCC混合物)的碳酸钙协同至少另一种矿物物质(以及尤其是高岭土)的使用,其公开了每一材料和/或最终混合物的陡度因子的某些具体值。WO 2003/093577教导,为了改善纸张的光泽、不透明度、亮度和光滑性,特定的微粒状颜料可用于纸涂料配方。这些颜料包含第一组分PCC以及第二组分,该第二组分为经加工的微粒状含水高岭土,其形状因子为至少25以及其陡度为至少20;或者包含第一组分,该第一组分为具有球形微粒形状的PCC,以及第二组分,该第二组分为经加工的微粒状含水高岭土,其形状因子为至少45以及其平均当量微粒直径小于 $0.5\mu\text{m}$;或者包含第一组分PCC以及第二组分,该第二组分为经加工的微粒状含水高岭土,其形状因子小于25。此外,WO 2002/016509教导为了改善纸张的光学性能以及纸涂层的可印刷性,使用平均粒度为 $0.7\mu\text{m}$ 至 $3\mu\text{m}$ 以及形状因子至少为60的高岭土是有利的;这类高岭土能够与诸如滑石、硫酸钙和/或碱土金属碳酸盐的另一填充剂组合使用。最后,WO 2000/066510教导了包含由块状高岭土产生的细高岭土和可以是GCC或PCC的碳酸钙的混合物的颜料组合物能够改善被涂布的纸张的光学性能和可印刷性,其中细高岭土和碳酸钙微粒的平均粒径均小于 $0.8\mu\text{m}$,以及被定义为 $100 \times d_{30}/d_{70}$ 的陡度因子大于38,以及其中所

述高岭土 / 碳酸盐的重量比为 40/60, 优选为 50/50。尽管后三篇文件涉及碳酸钙 (可能是 GCC 和 PCC 型) 和必要的高岭土 (本发明不需要) 的混合物的使用, 但是它们没有教导或揭示 PCC 和 GCC 共研磨的可能性, 甚至也没有教导或揭示高岭土与至少一类碳酸钙矿石共研磨的可能性。

[0014] 还存在更接近本发明范围的文件, 其涉及 GCC 和 PCC 混合物的用途, 尤其在纸配方中用于增强被涂布的纸的某些光学性能的用途。

[0015] WO 2004/016566 公开了制备颜料组合物的方法, 该方法包含混合 PCC 和 GCC, PCC 与 GCC 的重量比为 3 : 2 至 1 : 9, 所述 PCC 的平均粒径按重量计算小于 $1.6 \mu\text{m}$, 并且所述 GCC 的平均粒径按重量计算小于 $0.8 \mu\text{m}$ 。该文件未教导任何有关通过本发明所述方法获得的细微粒的最终分数。然而, 实例清楚地表明细度小于 $1 \mu\text{m}$ 的微粒的重量%绝大部分小于 50%。

[0016] DE4128570 公开了用于填充和涂布纸张, 提供高不透明性、白度和填料含量的具有特定微粒形状和大小的碳酸盐填充剂和颜料。这样的碳酸盐填充剂和颜料具有菱面体或圆形微粒形状, 梯度因子 (以微米为单位的微粒直径在 50/20 的重量百分比下的比值) 为 1.1-1.4, 小于 $1 \mu\text{m}$ 的微粒百分比与小于 $0.6 \mu\text{m}$ 的微粒百分比的比值 R 为 8 至 19, 以及平均统计学粒径为 $0.4 \mu\text{m}$ 至 $1.5 \mu\text{m}$ 。该文件还指出获得碳酸钙微粒的混合物是可能的, 其中 70%, 优选 95% 干重的微粒细度小于 $1 \mu\text{m}$ 。

[0017] 最后, WO 2004/059079 公开了用于纸张的微粒状颜料组合物, 其包含第一颜料—重质碳酸钙, 以及第二颜料—沉淀或重质碳酸钙, 所述第一和第二颜料具有不同的粒度分布梯度因子 ($100 \times d_{30}/d_{70}$)。更准确地, 权利要求所声明的微粒状颜料组合物包含两种颜料组分。第一组分包含梯度因子为 30-45 的微粒状 GCC 碳酸盐, 以及第二组分包含梯度因子为 55-75、直径至多为 $0.5 \mu\text{m}$ 的微粒状 PCC, 或梯度因子为 40-55 的 GCC。申请人所进行的试验第 10 号和第 13 号公开了两种类型的碳酸钙混合物, 其中 87% 干重的微粒的平均直径小于 $1 \mu\text{m}$ 。

[0018] 然而, 显而易见, 这些发明是基于 GCC 和 PCC 碳酸钙类型的混合物: 技术人员遭遇新的问题。通常期望具有特定粒度的细研磨 PCC, 所述粒度通过在干和 / 或水性介质中研磨获得。然而, 在该研磨步骤后, 观察到得到的细 PCC 微粒崩塌, 并且必须随后通过机械方式和 / 或通过加入解聚剂解聚 (在 JP 2001089505、JP 56104713、US 6143065 或 US 5279663 中尤其公开了使这样的细研磨 PCC 解聚的方法); 该加入步骤表示所述 PCC 生产过程中的额外花费; 亟需以有成本效益的方式进行该解聚步骤。最后, 当共研磨 GCC 和 PCC, 而不是在混合前分别研磨每一组分时, 特别是当使用下文所述的特定的含二氧化铈 (CeO_2) 小珠时, 惊奇地观察到研磨效率的提高 (获得细度小于给定值的微粒的期望分数的最终产品所需的总比能降低)。

[0019] 如上所示, 亟需以有成本效益的方式向本领域所属技术人员提供用于纸张生产的包含 GCC 和 PCC 的矿浆, 以特别避免在简单混合 GCC 和 PCC 情况下所必需的解聚 PCC 的额外高成本步骤。

[0020] 经由本发明, 惊奇地发现生产包含 GCC 和 PCC 的矿浆的新方法, 其不具有存在于现有技术中的缺陷。

[0021] 本方法涉及 GCC 和 PCC 类型的共研磨碳酸钙材料的制备方法, 其细度小于 $1 \mu\text{m}$ 的

微粒的分数大于 80%，优选大于 85%，更优选大于 90%，甚至更优选大于 95%，并且 BET 比表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0022] 当细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 95% 时，所述比表面积优选小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。当细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 90% 时、大于 85% 时以及大于 80% 时，所述 BET 比表面积分别优选小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、 $18\text{m}^2/\text{g}$ 以及小于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0023] 应注意，研磨至细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数的相应 GCC 通常导致 BET 比表面积大于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0024] 更准确地，本发明涉及包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料的生产方法，其具有：

[0025] - 细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 80%，优选大于 85%，更优选大于 90%，甚至更优选大于 95%，以及

[0026] - BET 比表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0027] 所述方法的特征在于其包括以下步骤：

[0028] (a) 提供至少一种碳酸钙材料，任选地，以水性悬浮液形式，

[0029] (b) 共研磨 GCC 和 PCC，任选地，与至少另一种矿物材料共研磨，

[0030] (c) 任选地筛选和 / 或浓缩步骤 (b) 后所获得的共研磨碳酸钙材料，

[0031] (d) 任选地干燥步骤 (b) 或 (c) 后所获得的共研磨碳酸钙材料。

[0032] 本发明允许本领域所属技术人员获得包含 GCC 和 PCC 的水性浆液和 / 或干产品，其尤其可用于造纸工业。此外，由于细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的特定分数以及由于特定选择的 BET 比表面积，因此在被涂布的纸张中获得了高光泽性。最后，惊奇地发现，在共研磨步骤后，重要的、增加的 PCC 解聚不再必要；因此，本发明所述的方法比基于 GCC 和 PCC 的简单混合的现有技术方法更经济，所述现有技术方法需要首先对 PCC 解聚。最终，与在混合前分别研磨每一组分相反，当共研磨 GCC 和 PCC 时，尤其是当使用下文所述的特定的含二氧化铈的小珠时，惊奇地观察到研磨效率的提高（获得具有期望的细度分数的最终产品所需的总比能降低）。

[0033] 申请人还与愿意提及 EP 0850880，其公开了水性浆液或脱水湿滤饼，其固体浓度为 25% 至 75% 并包含 PCC 和降粘剂的混合物，所述混合物包含平均直径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 至 $3\ \mu\text{m}$ 的碳酸钙微粒，将其分散在混合器中以得到粘度小于 1000cp 的浆液（在 25°C 下）。然后使该浆液与平均直径为 $1.5\ \mu\text{m}$ 至 $30\ \mu\text{m}$ 的干重质碳酸钙微粒混合以使其与 (II) 的重量比为 20 : 80 至 80 : 20 以及固体浓度为 60% 至 85%。然后将该浆液分散在混合器中以使粘度小于 1000cp，并最终分散到砂磨机中得到水性浆液产品，其包含平均直径为 $0.2\ \mu\text{m}$ 至 $2\ \mu\text{m}$ 的碳酸钙微粒。该专利还提及所获得的碳酸钙微粒的 BET 比表面积为 $5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。所述 EP 0850880 专利权人教导上述方法作为克服湿研磨 GCC 组分时所遇到的高剪切流变困难的解决方案，该困难不同于本发明所解决的技术问题。相反，在本发明中，首先发现湿研磨也是可接受的，并不会失去光泽。此外，该专利权人未涉及在经过必须使用干研磨的 GCC 的所述方法时生产过程能耗中的任何收获。最后，该专利未教导通过具有能量效益的方法改善光泽时能够达到期望的细度分数与期望的 BET 比表面积的组合。

[0034] 本发明的首要目的在于生产包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料的方法，其具有：

[0035] - 细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 80%，优选大于 85%，更优选大于 90%，甚至

更优选大于 95%，以及

[0036] -BET 比表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0037] 所述方法的特征在于其包括以下步骤：

[0038] (a) 提供至少一种碳酸钙材料，任选地，以水性悬浮液形式，

[0039] (b) 共研磨 GCC 和 PCC，任选地，与至少另一种矿物材料共研磨，

[0040] (c) 任选地筛选和 / 或浓缩步骤 (b) 后所获得的共研磨碳酸钙材料，

[0041] (d) 任选地干燥步骤 (b) 或 (c) 后所获得的共研磨碳酸钙材料。

[0042] 当细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 95% 时，所述比表面积优选小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。当细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 90% 时、大于 85% 时以及大于 80% 时，所述 BET 比表面积分别优选小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、小于 $18\text{m}^2/\text{g}$ 以及小于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0043] 本发明所述方法的特征在于在步骤 (a) 中，以水性悬浮液的形式提供所述碳酸钙材料，以及该水性悬浮液含有 20% 至 80% 干重的碳酸钙，优选 50% 至 75% 干重的碳酸钙，以及最优选 50% 至 70% 干重的碳酸钙。所述水性悬浮液可由湿滤饼形式的碳酸钙材料的分散产生。

[0044] 根据该具体实施方案，本发明所述方法的特征还在于以水性悬浮液形式提供的碳酸钙材料是 GCC。

[0045] 在该具体实施方案中，在步骤 (b) 前，可对湿研磨天然碳酸钙实施湿选矿步骤，允许例如通过浮选除去诸如硅酸盐杂质等杂质。

[0046] 在另一实施方案中，本发明所述方法的特征还在于实施步骤 (c)。

[0047] 在另一实施方案中，本发明所述方法的特征还在于实施步骤 (d)。

[0048] 更普遍地，本发明所述方法的特征还在于在步骤 (b) 中于水介质中进行 GCC 和 PCC 的共研磨，其中碳酸钙的浓度为 20% 至 80%（按照碳酸钙的干重），优选为 50% 至 75%，最优选为 50% 至 70%。

[0049] 本发明所述方法的特征还在于可在步骤 (b) 的共研磨之前、之中或之后加入至少一种分散剂和 / 或助磨剂，其相对于总干矿物材料的重量百分比为 0% 至 2%，优选 0.2% 至 1.4%，更优选 0.5% 至 1.2%。可加入这样的添加剂以获得在 25°C 测定的小于 3000mPas 、优选小于 1000mPas 的稳定 Brookfield™ 粘度。

[0050] 本领域所属技术人员按照其希望获得的性能选择分散剂和 / 或助磨剂。该技术人员能够使用，例如（甲基）丙烯酸的均聚物和 / 或（甲基）丙烯酸与其它水溶性单体结合的共聚物，这样的均聚物和共聚物全部或部分地被中和。

[0051] 本发明所述方法的特征还在于在选自滑石、粘土、 Al_2O_3 、 TiO_2 或其混合物的至少另一种矿物材料存在下于步骤 (b) 中进行 GCC 和 PCC 的共研磨。

[0052] 更优选地，所述其它矿物材料选自滑石、粘土或其混合物。

[0053] 最优选地，所述其它矿物材料选自滑石或粘土。

[0054] 本发明所述方法的特征还在于步骤 (b) 中 GCC 和 PCC 的共研磨发生在 pH 大于 7。

[0055] 在另一实施方案中，本发明所述方法的特征在于步骤 (b) 中 GCC 和 PCC 的共研磨发生在 pH 大于 10。

[0056] 在另一实施方案中，本发明所述方法的特征在于步骤 (b) 中 GCC 和 PCC 的共研磨发生在 pH 大于 11。

[0057] 例如一种或多种下列方法能够导致该 pH 增加：在材料研磨过程中，例如在 PCC 和 GCC 的共研磨过程中，通过加入碱，优选一价或二价阳离子的碱，最优选钠或钙的碱；通过加入灭菌剂的碱制剂；或 通过诸如 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 的氢氧化物的释放。本申请人指出他已知在本专利申请的申请日未公开的第 0500779 号法国专利申请，该申请提出在研磨步骤 (b) 中可加入的灭菌剂。

[0058] 本发明所述方法的特征还在于将研磨机内容物的温度升至大于 60°C ，优选大于 90°C ，最优选大于 100°C 。

[0059] 该温度是指在研磨机中任意一点的研磨内容物所到达的温度。具体地，研磨机底部的研磨内容物由于较高的静压力可经受较高的温度。

[0060] 本发明所述方法的特征还在于当在步骤 (b) 中共研磨时，存在的 PCC 占总组合 PCC 和 GCC 重量的 10% 至 90%，优选占总组合 PCC 和 GCC 重量的 20% 至 80%，最优选占总组合 PCC 和 GCC 重量的 30% 至 70%。

[0061] 本发明所述方法的特征还在于在含二氧化铈的氧化锆研磨珠作为研磨介质存在下，进行步骤 (b) 中 GCC 和 PCC 的共研磨，这样的珠具有：

[0062] - 二氧化铈含量相对于所述珠的总重为 14% 至 20% 重量比，二氧化铈含量相对于所述珠的总重优选为 15% 至 18% 重量比，以及二氧化铈含量相对于所述珠的总重最优选为约 16% 重量比；以及

[0063] - 烧结后形成所述珠的颗粒的平均粒度小于 $1\ \mu\text{m}$ ，优选小于 $0.5\ \mu\text{m}$ ，最优选小于 $0.3\ \mu\text{m}$ 。

[0064] 通过对所述珠的扫描电镜成像分析测定该粒度。通过 ICP 光发射谱分析珠中二氧化铈的含量。

[0065] 本发明所述方法的特征还在于研磨前所述珠的初始直径为 0.2mm 至 1.5mm，优选为 0.4mm 至 1.0mm。

[0066] 本发明的另一目的涉及包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料，其特征在于通过本发明所述方法获得该材料。

[0067] 本发明的另一目的涉及包含 GCC 和 PCC 的碳酸钙材料，其特征在于该材料是水性悬浮液形式，其具有：

[0068] - 细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 80%，优选大于 85%，更优选大于 90%，甚至更优选大于 95%，以及

[0069] - BET 比表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0070] 当细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 95% 时，所述比表面积优选小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。当细度小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 90% 时、大于 85% 时以及大于 80% 时，所述 BET 比表面积分别优选小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、小于 $18\text{m}^2/\text{g}$ 以及小于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0071] 根据上述实施方案，水性悬浮液形式的共研磨碳酸钙材料的特征还在于其含有 20% 至 80% 干重的碳酸钙材料，优选含有 40% 至 75% 干重的碳酸钙材料，以及最优选 60% 至 70% 干重的碳酸钙材料。

[0072] 水性悬浮液形式的共研磨碳酸钙材料的特征还在于存在的 PCC 占总组合 PCC 和 GCC 重量的 10% 至 90%，优选占总组合 PCC 和 GCC 重量的 20% 至 80%，最优选占总组合 PCC 和 GCC 重量的 30% 至 70%。

[0073] 本发明所述的水性悬浮液形式的包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料的特征还在于其陡度因子为至少约 30, 优选至少约 40, 以及最优选至少约 45。

[0074] 所述陡度因子被定义为 $d_{30}/d_{70} \times 100$, 其中 d_x 为一等效当量球径, 相对小于该等效球径的微粒占 $x\%$ 重量比。

[0075] 本发明所述的水性悬浮液形式的包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料的特征还在于其表征为: d_{50} 为约 $0.2 \mu\text{m}$ 至约 $2 \mu\text{m}$, 优选为约 $0.2 \mu\text{m}$ 至约 $0.8 \mu\text{m}$, 以及最优选为约 $0.25 \mu\text{m}$ 至约 $0.45 \mu\text{m}$ 。使用 Sedigraph™ 5100 测量该 d_{50} 。

[0076] 本发明所述的水性悬浮液形式的包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料的特征还在于所述水性悬浮液包含至少一种分散剂和 / 或助磨剂, 这样的分散剂和 / 或助磨剂相对于总干矿物材料的重量百分比为 0 至 2%, 优选为 0.2% 至 1.4%, 以及最优选为 0.5% 至 1.2%。

[0077] 本发明所述的水性悬浮液形式的包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料的特征还在于经过 $40 \mu\text{m}$ 滤网的浆液含有小于 1000ppm 的 ZrO_2 以及小于 200ppm 的 CeO_2 。

[0078] 本发明所述的水性悬浮液形式的包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料的特征还在于所述浆液表征为: $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ 的重量比为 4 至 6.5, 优选为 4.6 至 5.7, 以及最优选为 5.3。 ZrO_2 和 CeO_2 含量通过 ICP-OES 测定。

[0079] 本发明的另一目的在于包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料, 其特征在于该材料是干产品形式, 其具有:

[0080] - 细度小于 $1 \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 80%, 优选大于 85%, 更优选大于 90%, 甚至更优选大于 95%, 以及

[0081] - BET 比表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0082] 当细度小于 $1 \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 95% 时, 所述比表面积优选小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。当细度小于 $1 \mu\text{m}$ 的微粒的分数大于 90% 时、大于 85% 时以及大于 80% 时, 所述 BET 比表面积分别优选小于 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、小于 $18\text{m}^2/\text{g}$ 以及小于 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0083] 本发明所述的干产品形式的包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料的特征还在于存在的 PCC 占总组合 PCC 和 GCC 重量的 10% 至 90%, 优选占总组合 PCC 和 GCC 重量的 20% 至 80%, 最优选占总组合 PCC 和 GCC 重量的 30% 至 70%。

[0084] 本发明所述的干产品形式的包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料的特征还在于其陡度因子为至少约 30, 优选为至少约 40, 以及最优选为至少约 45。

[0085] 本发明所述的干产品形式的包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料的特征还在于其表征为: d_{50} 为约 $0.2 \mu\text{m}$ 至约 $2 \mu\text{m}$, 优选为约 $0.2 \mu\text{m}$ 至约 $0.8 \mu\text{m}$, 以及最优选为约 $0.25 \mu\text{m}$ 至约 $0.45 \mu\text{m}$ 。

[0086] 本发明所述的干产品形式的包含 GCC 和 PCC 的共研磨碳酸钙材料的特征还在于该干产品表征为: $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$ 的重量比为 4 至 6.5, 优选为 4.6 至 5.7, 以及最优选为 5.3。

[0087] 最后, 本发明的另一目的涉及本发明所述的共研磨碳酸钙材料在使用矿物材料的任何部门中的用途以及特别在造纸、涂料以及塑料工业中的用途。

[0088] 实施例

[0089] 以下实施例旨在说明本发明的某些实施方案, 并且这些实施例是非限制性的。

[0090] 使用 Sedigraph™ 5100 测定平均直径。

[0091] 实施例 1- 对比实施例

[0092] 在下列添加剂的存在下,对平均直径为 $1.5\ \mu\text{m}$ 的重质碳酸钙在固含量为 74.5% 时进行湿研磨:1.51% 聚丙烯酸钠,在两步法中使用含二氧化铈的氧化锆研磨珠,其特征在于平均珠直径为 0.45mm, CeO_2 含量相对于所述总珠重为 16% 重量比,以及烧结后的粒度为 $0.4\ \mu\text{m}$ 。获得小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数为占该材料 97% 的最终 GCC 所需的比磨削能 (specific grinding energy) 为 270kWh/t。

[0093] 所获得的研磨 GCC 材料浆液的特征在于然后将随后稀释的 75% 的固含量加入由以下比例的组分组成的标准纸涂料配方中:

[0094] 100 重量份 研磨 GCC 材料

[0095] 10.5 重量份 丁苯胶乳

[0096] 0.5 重量份 合成增稠剂

[0097] 0.2 重量份 聚乙烯醇

[0098] 0.2 重量份 光学增白剂

[0099] 调节上述涂料至 68% 的最终固含量并应用于标准预涂布的不含磨木浆的原纸,该纸的克重为 $71\text{g}/\text{m}^2$,涂料重量为 $10\text{g}/\text{m}^2/\text{面}$ 。然后使用超级研光机在以下研光条件下对该被涂布的原纸进行研光:研光速度为 800m/min,研光载荷为 200kN/cm 以及温度为 105°C 。

[0100] 被涂布的纸表面的光泽为 70% Tappi 75° 。

[0101] 实施例 2- 本发明所述方法的示例性说明

[0102] 在平均 PCC 直径为 $0.75\ \mu\text{m}$ 、固含量为 51% 的 PCC 浆液存在下,对平均 GCC 直径为 $1.4\ \mu\text{m}$ 、固含量为 76% 的重质碳酸钙浆液进行研磨。研磨机中 PCC 与 GCC 的重量比为 50 : 50。研磨机中浆液的总固含量为 61%,平均直径为 1.1。然后在下列总添加剂含量存在下对所述研磨机内容物进行共研磨:0.95% 重量比的聚丙烯酸钠,使用含二氧化铈的氧化锆研磨珠,其特征在于平均珠直径为 0.45mm, CeO_2 含量相对于所述总珠重为 16% 重量比,以及烧结后的粒度为 $0.4\ \mu\text{m}$ 。获得小于 $1\ \mu\text{m}$ 的微粒的分数为占该材料 97% 的最终共研磨 GCC 所需的比磨削能为 200kWh/t。

[0103] 所获得的共处理 GCC 材料浆液的特征在于然后将 70.2% 的固含量加入由以下重量比组分组成的标准纸涂料配方中:

[0104] 100 重量份 共处理材料

[0105] 10.5 重量份 丁苯胶乳

[0106] 0.5 重量份 合成增稠剂

[0107] 0.2 重量份 聚乙烯醇

[0108] 0.2 重量份 光学增白剂

[0109] 调节上述涂料至 68% 的最终固含量并应用于标准预涂布的不含磨木浆的原纸,该纸的克重为 $71\text{g}/\text{m}^2$,涂料重量为 $10\text{g}/\text{m}^2/\text{面}$ 。然后使用超级研光机在以下研光条件下对该被涂布的原纸进行研光:研光速度为 800m/min,研光载荷为 200kN/cm 以及温度为 105°C 。

[0110] 被涂布的纸表面的光泽为 72% Tappi 75° 。

[0111] 上述结果总结于表 1。

[0112] 表 1:

[0113]

	实施例 1	实施例 2
最终研磨产品中细度小于 1 μm 的微粒的分数	97%	97%
最终研磨产品的 BET 比表面积	28g/m ²	23g/m ²
最终研磨产品的陡度因子	35	42
最终研磨产品的平均直径	0.27 μm	0.27 μm
生产该产品所需的总比磨削能	270kWh/t	200kWh/t
用包含所述产品的配方涂布的纸的 Tappi 光泽	70%	72%
用包含所述产品的配方涂布的纸的亮度	95.1%	96.5%
用包含所述产品的配方涂布的纸的不透明度	89.7%	90.2%

[0114] [0114] 表 1 说明,相对于现有技术的方法,本发明所述方法需要较少的研磨能量来获得细度低于给定值的微粒的期望分数,这导致相等的 / 改善的光泽。

[0115] 实施例 4- 本发明所述的实施例

[0116] 本实施例说明通过本发明所述方法获得的共研磨 PCC 和 GCC。

[0117] 在具有表 2 中实施例 4 下所列特征的 48% 固含量的 PCC 浆液存在下,在介质磨机中对具有表 2 中实施例 4 下所列特征的 74% 固含量的重质碳酸钙浆液进行研磨。磨机中 PCC 与 GCC 的重量比为 30 : 70,固含量为 65.9%。使用钇稳定的硅酸锆研磨珠对所述磨机内容物进行共研磨,所述珠的特征在于研磨前其珠直径为 0.6mm 至 1.0mm。消耗总共 116kWh/t 的比磨削能以获得具有表 2 所示最终材料特征的 GCC/PCC 共研磨最终材料。该 GCC 浆液的最初固含量为 70.3%。

[0118] 然后将该浆液加入由以下重量比组分组成的标准纸涂料配方中:

[0119] 100 重量份 PCC/GCC 共研磨材料

[0120] 10.5 重量份 丁苯胶乳

[0121] 0.5 重量份 合成增稠剂

[0122] 0.2 重量份 聚乙烯醇

[0123] 0.2 重量份 光学增白剂

[0124] 调节上述涂料至 68% 的最终固含量并应用于标准预涂布的不含磨木浆的原纸,该纸的克重为 71g/m²,涂料重量为 10g/m²/ 面。然后使用超级研光机在以下研光条件下对该被涂布的原纸进行研光:研光速度为 800m/min,研光载荷为 200kN/cm 以及温度为 105°C。

[0125] 表 2 给出了所述被涂布的纸表面的光学性能。

[0126] 表 2:

[0127]

产品名称		实施例 3: PCC/ GCC 共混材料	实施例 4: PCC/ GCC 共研磨材料
初始材料特性			
GCC	d ₅₀ (μm)	1.4	1.4
	陡度因子	28	28
PCC	d ₅₀ (μm)	0.75	0.75
	陡度因子	55	55
最终材料特性			
GCC	d ₅₀ (μm)	0.40	--
	陡度因子	34	--
PCC	d ₅₀ (μm)	0.38	--
	陡度因子	40	--
PCC/GCC	PCC/GCC 重量比	30/70	30/70
	d ₅₀ (μm)	0.38	0.40
	陡度因子	27	38
	直径小于 2 μm 的 微粒的分数(%)	89.5	88.8
	BET 比表面积(g/m^2)	18.1	18.2
总比磨削能		162 kWh/t	116 kWh/t
用最终材料涂布的纸的特性			
纸光泽(Yappi 75°)		70.5%	72%
不透明度		90.4%	90.5%
亮度 R457		97.9%	97.9%

[0128] 表 2 说明,与制备相应的 PCC 和 GCC 混合物所需的研磨能量相比,按照本发明制备共研磨 PCC/GCC 材料的方法需要较少的研磨能量,其光学性能没有任何损失或光学性能改善。

[0129] 实施例 5

[0130] 本实施例说明本发明所述方法的使用,其中使用含二氧化铈的氧化锆研磨珠共研磨 3 种矿物—天然碳酸钙、沉淀碳酸钙和粘土,所述珠中二氧化铈含量相对于所述珠的总重为 16% 重量比,形成所述珠的颗粒烧结后的平均粒度为 0.4 μm ,以及平均珠直径为 0.45mm。然后将共研磨材料加入用于涂布原纸的涂料配方中,测量获得的光泽。

[0131] 对下列材料进行共研磨：

[0132] - 使用 0.27% 重量比（按照干 GCC 的重量）的丙烯酸均聚物制备的、平均 GCC 直径为 $1.4\ \mu\text{m}$ 的、74% 固含量的重质碳酸钙浆液，

[0133] - 使用 0.7% 重量比（按照 PCC 的干重）的丙烯酸均聚物制备的、平均 PCC 直径为 $0.8\ \mu\text{m}$ 的、51% 固含量的 PCC 浆液，

[0134] - 以及 HUBER™ 出售的名为 Lithoprint™ 的 68% 固含量的粘土浆液。

[0135] 研磨机中 PCC : GCC : 粘土的重量比为 45 : 45 : 10。

[0136] 在示例性说明本发明的两次测试中，研磨机中浆液的总固含量为 72%，平均直径为 $0.4\ \mu\text{m}$ 和 $0.5\ \mu\text{m}$ 。

[0137] 然后在下列总添加剂含量存在下，对所述研磨机内容物进行共研磨：

[0138] - 分别为 0.4% 和 0.2% 重量比（按照矿物物质的干重）的丙烯酸均聚物，其中用氢氧化钠中和 14% 摩尔比的羧基官能团，分子量为 5600g/mol，以及多分散性 (polydispersity) 等于 2.4，

[0139] - 使用含二氧化铈的氧化锆研磨珠，其特征在于平均珠直径为 $0.45\ \mu\text{m}$ ， CeO_2 含量相对于所述总珠重为 16% 重量比，以及烧结后的粒度为 $0.45\ \mu\text{m}$ ，

[0140] 导致共研磨材料的平均直径分别显示为 $0.4\ \mu\text{m}$ 和 $0.5\ \mu\text{m}$ 。

[0141] 然后将获得的共处理材料的两种浆液分别加入由以下重量比组分组成的标准纸涂料配方中：

[0142] 100 重量份 共处理材料

[0143] 11 重量份 丁苯胶乳 (DOW CHEMICALS™ 出售的 DL 966)

[0144] 0.5 重量份 合成增稠剂 (FINNIFIX™ 出售的 CMC FF5)

[0145] 0.4 重量份 聚乙烯醇 (CLARIANT™ 出售的 PVA 4-98)

[0146] 0.6 重量份 光学增白剂 (BAYER™ 出售的 Blancophor™ P)

[0147] 将上述涂料应用于标准面涂层原纸，该纸的克重为 $78\text{g}/\text{m}^2$ ，涂料重量为 $10\text{g}/\text{m}^2$ /面。然后使用超级研光机在以下研光条件下对该被涂布的原纸进行研光：研光速度为 $300\text{m}/\text{min}$ ，研光载荷为 $170\text{kN}/\text{m}$ 以及温度为 80°C 。

[0148] 对于平均直径显示为 $0.4\ \mu\text{m}$ 的共研磨材料，被涂布的纸表面光泽为 73% Tappi 75° 和 45% DIN 75° 。

[0149] 与之相比，用 100 重量份的平均直径为 $0.4\ \mu\text{m}$ 的 GCC 制备的相同涂层，其光泽为 70% Tappi 75° 和 35% DIN 75° 。

[0150] 对于平均直径显示为 $0.5\ \mu\text{m}$ 的共研磨材料，被涂布的纸表面光泽为 68% Tappi 75° 和 40% DIN 75° 。

[0151] 与之相比，用 100 重量份、平均直径为 $0.4\ \mu\text{m}$ 的 GCC 制备的相同涂层，其光泽为 63% Tappi 75° 和 33% DIN 75° 。