

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C01F 11/02

B01F 17/00

C04B 2/02

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93119327.3

[45]授权公告日 1999年6月30日

[11]授权公告号 CN 1043876C

[22]申请日 93.10.20 [24]颁证日 99.4.8

[21]申请号 93119327.3

[30]优先权

[32]92.10.20 [33]US [31]07/967,302

[73]专利权人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72]发明人 R·C·马哈

[56]参考文献

EP061354 1982. 9.29 C02F001/15

US4230610 1980. 10.28 C08L33/22

审查员 左嘉勋

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

代理人 张元忠

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 稳定的石灰浆

[57]摘要

本发明提供了一种稳定的含水石灰浆和制备稳定的含水石灰浆的方法。该方法涉及稳定一种石灰浆,其中含有从约 20%至约 60%(重量)的石灰以及从约 0.05%至约 10%(重量,以石灰的重量为基准)的一种或多种阴离子聚合物分散剂及其盐类。阴离子聚合物分散剂包括酸官能单体的均聚物、共聚物和三元共聚物。根据本发明制备的石灰浆几天后仍保持流动性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 一种稳定的含水稀浆组合物，其中含有含 20 - 60 重量% 石灰和基于所有石灰重量 0.05-0.4 重量% 的至少一种下列共聚物分散剂：

a) 含 90 - 95 重量% 丙烯酸和 5 - 10 重量% 丙烯酸乙酯的共聚物；

b) 含 70 重量% 丙烯酸和 30 重量% 甲基丙烯酸的共聚物；以及

c) 含 93 重量% 丙烯酸和 7 重量% 丙烯酸丁酯的共聚物。

2. 根据权利要求 1 的组合物，其中稀浆中石灰的量是 25 - 50 重量%。

3. 权利要求 1 或 2 的组合物，其中稀浆中共聚物分散剂的量是低于或等于最低粘度分散剂用量。

说 明 书

稳定的石灰浆

本发明涉及稳定的石灰浆。本发明具体涉及稳定的含水石灰浆，其组成为约 20% 至约 60% (重量) 的石灰和约 0.05% 至约 10% (重量，以石灰重量为基准) 的聚合物分散剂。根据本发明制备的石灰浆几天后仍能保持可流动性。

石灰，也称为生石灰、氧化钙或 CaO ，大量用作酸中和剂、水泥添加剂以及用于漂白粉。由于贮运固体物质的困难性，因而希望能以高固体含量的水溶液浆体形式运输和贮存石灰。在水的存在下，一部分石灰将水合而形成 $Ca(OH)_2$ (也称为熟石灰)。石灰浆或熟石灰都不太稳定，贮存时，形成不流动性的凝胶或硬块 (*hard-pack*) 沉淀，从而使石灰浆难以使用并可能损坏管道、泵和其它浆体的运输机械装置。

欧洲专利申请 467165-A 公开了沉积—稳定的含水悬浮液，其中含有高达 45% (重量) 的固体矿物颗粒和 0.5—8% (重量) 的固体水玻璃 (作为抗沉积的稳定剂)。该悬浮液也可含 1—15% (重量，以矿物颗粒重量为基准) 的触变膨润土和/或聚丙烯酸盐。所述矿物是石灰产品、粘土矿物、膨润土、颜料、活性碳、氢氧化钙、白云石的氢氧化钙和石灰乳。

美国专利 4,450,013(Hirsch 等)公开了采用丙烯酸或甲基丙烯酸和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的共聚物作为研磨剂或颜料的分散剂。该颜料包括白垩、粘土、镉光白、二氧化钛、高岭土和白云石。

本发明的目的旨在提供稳定的石灰浆。

本发明的目的还在于提供稳定的熟石灰浆。

在下文中和附录的权利要求书中所用的“石灰”一词是指石灰(氧化钙)和熟石灰(氢氧化钙),后者是氧化钙的水合形式。

本发明涉及制备稳定的含水石灰浆和搅拌石灰浆使石灰悬浮的方法,该石灰浆的组成为约 20%至约 60%(重量)的石灰和约 0.05%至约 10%(重量,以石灰重量为基准)的一种或多种聚合物分散剂。

适用于本发明的一种或多种聚合物分散剂是对悬浮的含水石灰浆有效的阴离子聚合物分散剂。阴离子聚合物包括,例如具有羧酸、磺酸或膦酸官能度的均聚物、共聚物和三元共聚物。能供给酸官能度的单体包括,例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、马来酸、马来酞、衣康酸、中康酸、富马酸、柠康酸、乙烯基乙酸、丙烯酰氧基丙酸、乙烯磺酸、苯乙烯磺酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、烯丙基磺酸、烯丙基膦酸、乙烯膦酸。

阴离子聚合物分散剂也可以部分地由某些单体生成,这些单体不供给所述聚合物的羧酸、磺酸或膦酸的官能度。不供给所述聚

合物的羧酸、磺酸或磷酸的官能度的单体包括，例如丙烯酸和甲基丙烯酸的烷基酯，如丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸异丁酯；丙烯酸和甲基丙烯酸的羟烷酯，如丙烯酸羟乙酯和丙烯酸羟丙酯和甲基丙烯酸羟乙酯和甲基丙烯酸羟丙酯；丙烯酰胺；甲基丙烯酰胺；*N*-叔丁基丙烯酰胺；*N*-甲基丙烯酰胺；*N,N*-二甲基丙烯酰胺；丙烯酸二甲胺基乙酯；甲基丙烯酸二甲胺基乙酯；*N*-乙烯吡咯烷酮；*N*-乙烯甲酰胺；甲基丙烯酸磷乙酯；烯丙基和甲代酰丙基的醇、酯和醚；丙烯腈；乙烯基乙酯和苯乙烯。不供给所述聚合物的羧酸、磺酸或磷酸的官能度的单体可以存在于聚合物中，其含量至多达到该聚合物不再是水溶性的程度。通常，存在于聚合物中的不供给所述聚合物的羧酸、磺酸或磷酸的官能度的单体的含量低于50%（重量），优选低于30%（重量）。

使用的阴离子聚合物分散剂可以是呈酸式的或部分或全部为中性的形式。可以用任一种适合的碱例如碱金属或氢氧化铵中和阴离子聚合物分散剂。优选用氢氧化钠完全中和阴离子聚合物分散剂。通常，该聚合物分散剂具有的重均分子量(*M_w*)为从约1,000至约50,000(用水溶液凝胶渗透色谱法(*gpc*)测定)。其中，“*M_w*”表示重均分子量(*M_w*)是用水溶液凝胶渗透色谱法(*gpc*)测定的。

阴离子聚合物分散剂的制备方法是本领域技术熟练人员所熟悉的。该阴离子聚合物可以用溶剂法、水法或无溶剂法制备。已经

采用的制备阴离子聚合物分散剂的技术是用各种方法控制聚合物的分子量，使其产生 M_w 低于约 50,000 的聚合物。上述方法包括使用链转移剂、金属活化剂和增加引发剂的含量。

在本发明的一个实施方案中，已经发现采用一种或多种用次磷酸盐(例如次磷酸钠或次磷酸铵)作链转移剂而制得的均聚物、共聚物或三元共聚物的阴离子聚合物分散剂是有利的。用次磷酸钠作链转移剂制备的适用的聚合物分散剂例如在并入本文作参考的美国专利 4,046,707 和 4,681,686 中作了讲述。特别优选的用次磷酸钠作链转移剂制备的阴离子聚合物分散剂是，例如丙烯酸及其盐的均聚物以及丙烯酸和马来酞或马来酸及其盐的共聚物。

本发明所述的石灰浆含有从约 20% 至约 60% (重量) 的石灰，更优选从约 25% 至约 50% (重量) 的石灰。

将一种或多种阴离子聚合物分散剂加入所述的石灰浆中，加入量为从约 0.05% 至约 10% (重量)，优选从约 0.10% 至约 5% (重量，以石灰的重量为基准)。特别优选将一种或多种阴离子聚合物分散剂加入石灰浆，加入量等于或低于最低粘度分散剂用量 ("MVDD")。最低粘度分散剂用量是分散剂的含量，超出此含量石灰浆中的粘度并无明显的降低。实际的 MVDD 可随着包括聚合物分散剂类型、石灰类型和浆液中固体含量在内的几个因素变化。对于给定的石灰浆当增加分散剂的用量时，最低粘度分散剂用量能容易地通过监控石灰浆的粘度来检测。

30%(重量)的石灰浆中 MVDD 的测定

用次磷酸钠作链转移剂(聚合物"D")制备的、 M_w 为 3,500 的丙烯酸均聚物的钠盐,其最低粘度分散剂用量按以下方式在 30%(重量)的含水石灰浆中测定:

向 490.0 g 去离子水中加入 210.0g *Mississippi* 石灰和 1.17 g 42%(重量)的聚合物分散剂水溶液。将该混合物在韦林式混合器中以高速搅拌 5min。在 23°C 下用 *Brookfield* 粘度计(*RVT* 型, 2# 测量轴, 转速为 20rpm)测定该石灰浆的粘度。再补加聚合物分散剂到该混合物中, 在韦林式混合器中以低速搅拌 1min, 并按上述同样的方式测定该混合物的粘度。所得数据列于表 I 中。表 I 中列出的聚合物含量是聚合物固体的重量百分率(以石灰的重量为基准)。

表 I

在 30% (重量) 的石灰浆中聚合物 D 的 MVDD

| <u>聚合物含量</u> | <u>粘度(厘泊)</u> |
|--------------|---------------|
| 0.1 | 1750 |
| 0.2 | 1390 |
| 0.3 | 1130 |
| 0.4 | 1003 |
| 0.5 | 965 |
| 0.6 | 915 |
| 0.7 | 875 |
| 0.8 | 820 |
| 0.9 | 755 |
| 1.0 | 550 |
| 1.2 | 394 |
| 1.4 | 236 |
| 1.8 | 98 |
| 2.0 | 14 |
| 2.2 | 14 |
| 2.4 | 16 |

表 I 中的数据表明, 对于用上述聚合物分散剂的 30% (重量) 石灰浆, *MVDD* 为 2.00% (重量, 以石灰的重量为基准); 分散

剂含量在 2.00% (重量) 之外未发现粘度降低。

阴离子聚合物分散剂的稳定度试验

表 I 所列的石灰浆是按下列方法制备的：将阴离子聚合物分散剂加入去离子水中并用另外的去离子水将其稀释到 490.0g。用刮勺搅拌该混合物直至完全混合为止。然后，将 210.0g 干石灰加入该混合物中并在韦林式混合器中以高速搅拌 5min。在 23 °C 下，用 *Brookfield* 粘度计 (*RVT* 型，2# 测量轴，转速为 20rpm) 测定该石灰浆的粘度。表 II 中列出的聚合物含量是聚合物固体的重量百分率 (以石灰的重量为基准)。然后，让该石灰浆在室温下静置 8 天或 34 天。用观察法测定石灰浆的脱水收缩、胶凝化和沉积程度。表 II 中列出的脱水收缩 ("*Syn*")、胶凝化 ("*Gel*") 和沉积 ("*Settle*") 的值是这三种状态中每一种的高度测量值。然后，将盛放石灰浆的容器倒置。从该容器中流出的石灰浆的重量百分率作为 "流动" 值列入表 II 中。然后，慢慢地用刮勺搅拌 (1—4 转) 残留在容器中的石灰浆；按最初的石灰浆重量计，从容器中流出的百分率作为 "轻度" 混合的稳定度列入表 II 中。此后，用刮勺剧烈搅拌 (20—30 转) 石灰浆；按最初的石灰浆的重量计，从容器中流出的百分率作为 "强度" 混合的稳定度列入表 II 中。表 II 中所列数据不包括粘附在容器壁上的残余石灰浆的重量。

表 II

| 聚合物 类型 | 含量 | 初始 粘度 | 8 天 的 稳 定 度 | | | | | 混 合 轻 度 | 合 强 度 |
|-----------|-----|----------|-------------|-----|----|------|------|------------|----------|
| | | | 脱水收缩 | 胶凝化 | 沉积 | 流动 | 轻 度 | | |
| 无 | 0.0 | 4180 | 0 | 100 | 0 | 12.4 | — | 87.6 | |
| A | 0.2 | 1940 | 3 | 97 | 0 | 59.9 | 40.1 | — | |
| | 0.4 | 700 | 12 | 88 | 0 | 86.1 | 13.9 | — | |
| | 0.6 | 438 | 14 | 86 | 0 | 87.0 | 13.0 | — | |
| | | | | | | | | | |
| B | 0.2 | 2740 | 2 | 98 | 0 | 37.8 | 62.2 | — | |
| | 0.4 | 1860 | 4 | 96 | 0 | 75.7 | 24.3 | — | |
| | 0.6 | 885 | 12 | 88 | 0 | 63.3 | 36.8 | — | |
| C | 0.2 | 2080 | 2 | 98 | 0 | 93.3 | 6.7 | — | |
| | 0.4 | 810 | 12 | 88 | 0 | 97.1 | 2.9 | — | |
| | 0.6 | 382 | 17 | 84 | 0 | 96.3 | 3.7 | — | |
| D | 0.2 | 1880 | 6 | 94 | 0 | 69.1 | 30.9 | — | |
| | 0.4 | 1040 | 14 | 86 | 0 | 74.2 | 25.8 | — | |
| | 0.6 | 510 | 20 | 80 | 0 | 75.6 | 24.4 | — | |
| E | 0.2 | 1570 | 2 | 98 | 0 | 71.1 | 28.9 | — | |
| | 0.4 | 835 | 16 | 84 | 0 | 86.0 | 14.0 | — | |
| | 0.6 | 432 | 20 | 80 | 0 | 98.2 | 1.8 | — | |
| F | 0.2 | 1710 | 4 | 96 | 0 | 94.1 | 5.9 | — | |
| | 0.4 | 635 | 15 | 85 | 0 | 95.0 | 5.0 | — | |
| | 0.6 | 432 | 22 | 88 | 0 | 96.9 | 3.1 | — | |
| G | 0.2 | 1740 | 2 | 98 | 0 | 92.0 | 8.0 | — | |
| | 0.4 | 615 | 15 | 85 | 0 | 92.3 | 7.7 | — | |
| | 0.6 | 324 | 20 | 80 | 0 | 92.3 | 7.7 | — | |
| H | 0.2 | 1810 | 3 | 97 | 0 | 85.7 | 14.3 | — | |
| | 0.4 | 790 | 9 | 91 | 0 | 95.5 | 4.5 | — | |
| | 0.6 | 382 | 17 | 83 | 0 | 95.2 | 4.8 | — | |

表 I (续)

34 天的 稳定度

| 聚合物 类型 | 含量 | 初始 粘度 | 脱水收缩 | 流动 |
|-----------|-----|----------|------|------|
| 无 | 0.0 | 2400 | 1.1 | 0 |
| <i>F</i> | 0.2 | 1390 | 2.6 | 63.4 |
| <i>C</i> | 0.2 | 1120 | 2.6 | 82.9 |
| <i>G</i> | 0.2 | 980 | 3.8 | 53.7 |

A—用偏亚硫酸氢钠作链转移剂制得的、 M_w 为 2,000 的丙烯酸均聚物的钠盐

B—用偏亚硫酸氢钠作链转移剂制得的、 M_w 为 4,500 的丙烯酸均聚物的钠盐

C—用偏亚硫酸氢钠作链转移剂制得的、 M_w 为 2,800 的 95% (重量) 丙烯酸和 5% (重量) 丙烯酸乙酯共聚物的钠盐

D—用次磷酸钠作链转移剂制得的、 M_w 为 3,500 的丙烯酸均聚物的钠盐

E—用次磷酸钠作链转移剂制得的、 M_w 为 2,800 的丙烯酸均聚物的钠盐

F—用偏亚硫酸氢钠作链转移剂制得的、 M_w 为 3,500 的 70% (重量) 丙烯酸和 30% (重量) 甲基丙烯酸共聚物的钠盐

G—用偏亚硫酸氢钠作链转移剂制得的、 M_w 为 2,030 的 90% (重量) 丙烯酸和 10% (重量) 丙烯酸乙酯共聚物的钠盐

H—用偏亚硫酸氢钠作链转移剂制得的、 M_w 为 3,200 的 93% (重量) 丙烯酸和 7% (重量) 丙烯酸丁酯共聚物的钠盐

表 II 中所列数据表明用阴离子聚合物分散剂制备的石灰浆的稳定度。没有用阴离子聚合物分散剂制备的石灰浆 8 天后完全胶凝化,从容器中流出之前需要剧烈地搅拌。用阴离子聚合物分散剂制备的石灰浆 8 天后只需轻度地搅拌完全呈流动性,34 天后只需轻度地搅拌基本上呈流动性。

从表 II 的结果可以进一步看出，使用共聚物分散剂的组合物（实施例 C、F、G、H）的性能优越于使用均聚物分散剂的组合物（实施例 A、B、D、E）的性能。例如当分散剂浓度为 0.2% 时使用共聚物分散剂的组合物的流动性（85.7-94.1%）明显高于使用均聚物分散剂的组合物的流动性（37.8-71.1%）。因此本发明更优选一种稳定的含水稀浆组合物，其含有 20 - 60 重量%（最优选 25 - 50 重量%）石灰以及基于所有石灰重量 0.05-0.4 重量%的至少一种下列共聚物分散剂：

a) 含 90 - 95 重量% 丙烯酸和 5 - 10 重量% 丙烯酸乙酯的共聚物；

b) 含 70 重量% 丙烯酸和 40 重量% 甲基丙烯酸的共聚物；以及

c) 含 93 重量% 丙烯酸和 7 重量% 丙烯酸丁酯的共聚物。

在稀浆中共聚物分散剂的量是低于或等于最低粘度分散剂用量。

另一方面，本发明更优选一种制备含 20 - 60 重量%（优选 25 - 50 重量%）石灰的稳定的含水稀浆的方法，包括掺入基于所有石灰重量 0.05-0.4 重量%的至少一种下列共聚物分散剂：

a) 含 90 - 95 重量% 丙烯酸和 5 - 10 重量% 丙烯酸乙酯的共聚物；

b) 含 70 重量% 丙烯酸和 30 重量% 甲基丙烯酸的共聚物；以及

c) 含 93 重量% 丙烯酸和 7 重量% 丙烯酸丁酯的共聚物。

所述方法包括下列步骤：

a) 形成一种含水混合物，其中含有

- (i) 20 - 60 重量% 的石灰;
 - (ii) 基于所有石灰重量 0.05-0.4 重量% 权利要求 2 的共聚物分散剂; 并且
- b) 搅拌该混合物使石灰悬浮。