



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111164159 B

(45) 授权公告日 2022.01.28

(21) 申请号 201880064081.8

(22) 申请日 2018.09.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111164159 A

(43) 申请公布日 2020.05.15

(30) 优先权数据
17194847.4 2017.10.04 EP
62/570,686 2017.10.11 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.03.31

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2018/076091 2018.09.26

(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/068532 EN 2019.04.11

(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 丹尼尔·甘滕拜因

玛丽娜·津琴科

罗尔夫·恩德勒·奥滕

德特勒夫·吉索 丹尼斯·韦尔纳

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 蔡胜有 孙雅雯

(51) Int.Cl.
C09C 1/02 (2006.01)
D21H 17/00 (2006.01)
D21H 19/00 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 103391976 A, 2013.11.13
CN 106460341 A, 2017.02.22
CN 106414331 A, 2017.02.15
CN 106413764 A, 2017.02.15
US 5171631 A, 1992.12.15

审查员 范海滨

权利要求书3页 说明书24页

(54) 发明名称

包含重质天然碳酸钙(GCC)的涂料组合物

(57) 摘要

本发明涉及一种包含至少一种粘合剂和至少一种重质天然碳酸钙材料的涂料组合物。本发明还涉及至少一种重质天然碳酸钙材料在包含至少一种粘合剂的涂料组合物中的用途,以及一种用这种涂料组合物涂覆的制品和一种包含这种涂料组合物的油漆。

1. 一种包含至少一种粘合剂和至少一种重质天然碳酸钙材料的涂料组合物, 其中所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有

- i) 在 $>0.6\mu\text{m}$ 且 $<0.9\mu\text{m}$ 范围内的体积中值粒度 d_{50} 值 $d_{50}(\text{Ma1})$,
- ii) 在 $>1.0\mu\text{m}$ 且 $<2.5\mu\text{m}$ 范围内的顶切 $d_{98}(\text{Ma1})$,
- iii) <3 的 $d_{98}(\text{Ma1})/d_{50}(\text{Ma1})$ 比率, 以及
- iv) 根据ISO 9277:2010使用氮气和BET方法测量的 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

2. 根据权利要求1所述的涂料组合物, 其中所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有在 $>0.6\mu\text{m}$ 且 $<0.8\mu\text{m}$ 范围内的体积中值粒度 d_{50} 值 $d_{50}(\text{Ma1})$ 。

3. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有在 $>1.1\mu\text{m}$ 且 $<2.2\mu\text{m}$ 范围内的顶切 $d_{98}(\text{Ma1})$ 。

4. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有在 $>1.2\mu\text{m}$ 且 $<2.0\mu\text{m}$ 范围内的顶切 $d_{98}(\text{Ma1})$ 。

5. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有在 $>1.3\mu\text{m}$ 且 $<1.8\mu\text{m}$ 范围内的顶切 $d_{98}(\text{Ma1})$ 。

6. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有在 >0.5 且 <2.9 范围内的 $d_{98}(\text{Ma1})/d_{50}(\text{Ma1})$ 比率。

7. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有在 >1.0 且 <2.8 范围内的 $d_{98}(\text{Ma1})/d_{50}(\text{Ma1})$ 比率。

8. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有在 >1.5 且 <2.5 范围内的 $d_{98}(\text{Ma1})/d_{50}(\text{Ma1})$ 比率。

9. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有根据ISO 9277:2010使用氮气和BET方法测量的在 $>5\text{m}^2/\text{g}$ 且 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的比表面积。

10. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有根据ISO 9277:2010使用氮气和BET方法测量的在 $>10\text{m}^2/\text{g}$ 且 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的比表面积。

11. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有根据ISO 9277:2010使用氮气和BET方法测量的在 $>15\text{m}^2/\text{g}$ 且 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的比表面积。

12. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述至少一种重质天然碳酸钙材料选自大理石、石灰石、白云石和/或白垩组成的组。

13. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述至少一种重质天然碳酸钙材料是大理石。

14. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述涂料组合物具有5体积%至98体积%的颜料体积浓度。

15. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述涂料组合物具有10体积%至95体积%的颜料体积浓度。

16. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述涂料组合物具有20体积%至90体积%的颜料体积浓度。

17. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述涂料组合物具有60体积%至85体积%的颜料体积浓度。

18. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述至少一种粘合剂选自由以下组成的组: 醇酸树脂, 环氧树脂, 环氧酯树脂, 聚乙烯醇, 聚乙烯吡咯烷酮, 聚乙酸乙烯酯, 聚噁唑啉, 聚乙烯基乙酰胺, 部分水解的聚(乙酸乙烯酯/乙烯醇), 聚(甲基)丙烯酸, 聚(甲基)丙烯酰胺, 聚烯化氧, 聚醚, 饱和聚酯, 磺化或磷酸化聚酯和聚苯乙烯, 聚(苯乙烯-共-(甲基)丙烯酸酯), 聚(苯乙烯-共-丁二烯), 聚氨酯胶乳, 聚(甲基)丙烯酸正丁酯, 聚(甲基)丙烯酸2-乙基己酯, (甲基)丙烯酸酯的共聚物, 乙酸乙烯酯和(甲基)丙烯酸正丁酯酪蛋白的共聚物, 聚氯乙烯、纤维素醚、黄原胶、新癸酸的乙烯基酯的共聚物, 乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物, 苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物及其混合物。

19. 根据权利要求18所述的涂料组合物, 其中所述(甲基)丙烯酸酯选自(甲基)丙烯酸正丁酯和(甲基)丙烯酸乙酯。

20. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述至少一种粘合剂选自由以下组成的组: (甲基)丙烯酸酯的共聚物, 聚(苯乙烯-共-(甲基)丙烯酸酯), 乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物, 苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物, 丙烯酸和甲基丙烯酸酯的共聚物, 聚乙酸乙烯酯及其混合物。

21. 根据权利要求20所述的涂料组合物, 其中所述(甲基)丙烯酸酯选自(甲基)丙烯酸正丁酯和(甲基)丙烯酸乙酯。

22. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述至少一种粘合剂选自由以下组成的组: 聚(苯乙烯-共-(甲基)丙烯酸酯), 乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物, 苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物, 丙烯酸和甲基丙烯酸酯的共聚物, 聚乙酸乙烯酯及其混合物。

23. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述至少一种粘合剂选自由以下组成的组: 乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物, 苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物, 丙烯酸和甲基丙烯酸酯的共聚物及其混合物。

24. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中所述涂料组合物还包含二氧化钛。

25. 根据权利要求24所述的涂料组合物, 其中所述二氧化钛: 重质天然碳酸钙材料的干重比为90:10至20:80。

26. 根据权利要求24所述的涂料组合物, 其中所述二氧化钛: 重质天然碳酸钙材料的干重比为85:15至30:70。

27. 根据权利要求24所述的涂料组合物, 其中所述二氧化钛: 重质天然碳酸钙材料的干重比为80:20至40:60。

28. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中相对于已经以其中重质天然碳酸钙材料被其中参数i) 至iv) 中的至少一个在如权利要求1所述范围之外的重质天然碳酸钙材料完全替代的相同方式处理的相同涂料组合物的光泽度和/或不透明度和/或相对于黑色的亮度 R_y , 施加到基材的所述涂料组合物的光泽度和/或不透明度和/或相对于黑色的亮度 R_y 增加了至少1%。

29. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物, 其中相对于已经以其中重质天然碳酸钙材料被其中参数i) 至iv) 中的至少一个在如权利要求1所述范围之外的重质天然碳

酸钙材料完全替代的相同方式处理的相同涂料组合物的光泽度和/或不透明度和/或相对于黑色的亮度 R_y ,施加到基材的所述涂料组合物的光泽度和/或不透明度和/或相对于黑色的亮度 R_y 增加了至少3%。

30. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物,其中相对于已经以其中重质天然碳酸钙材料被其中参数i)至iv)中的至少一个在如权利要求1所述范围之外的重质天然碳酸钙材料完全替代的相同方式处理的相同涂料组合物的光泽度和/或不透明度和/或相对于黑色的亮度 R_y ,施加到基材的所述涂料组合物的光泽度和/或不透明度和/或相对于黑色的亮度 R_y 增加了至少5%。

31. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物还包含分散剂。

32. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物还包含分散剂,为聚丙烯酸酯。

33. 根据权利要求1至2中任一项所述的涂料组合物,其中所述涂料组合物还包含分散剂,为用钠、铵和/或钾中和的聚丙烯酸酯和/或疏水改性的聚丙烯酸酯。

34. 至少一种重质天然碳酸钙材料在包含至少一种粘合剂的涂料组合物中的用途,所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有

- i) 在 $>0.6\mu\text{m}$ 且 $<0.9\mu\text{m}$ 范围内的体积中值粒度 d_{50} 值 d_{50} (Mal),
- ii) 在 $>1.0\mu\text{m}$ 且 $<2.5\mu\text{m}$ 范围内的顶切 d_{98} (Mal),
- iii) <3 的 d_{98} (Mal) / d_{50} (Mal) 比率,以及
- iv) 根据ISO 9277:2010使用氮气和BET方法测量的 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

35. 用根据权利要求1至33中任一项所述的涂料组合物涂覆的制品,其中所述制品由混凝土、木材、纸、金属或板制成。

36. 包含如权利要求1至33中任一项所述的涂料组合物的油漆。

包含重质天然碳酸钙(GCC)的涂料组合物

[0001] 本发明涉及一种包含至少一种粘合剂和至少一种重质天然碳酸钙材料的涂料组合物。本发明还涉及至少一种重质天然碳酸钙材料在包含至少一种粘合剂的涂料组合物中的用途,以及一种用这种涂料组合物涂覆的制品和一种包含这种涂料组合物的油漆。

[0002] 矿物颜料被广泛地用于涂料体系中,不仅用于降低制剂成本,而且还用于在其制备或储存过程中,或在将其应用于基材的过程中或之后,进一步改善涂料制剂的某些特性。油漆和涂料领域中常用的颜料包括例如粘土、云母、二氧化硅、滑石、二氧化钛或不同类型的碳酸钙,诸如重质天然碳酸钙或合成碳酸钙以及前述碳酸钙的表面改性变体。

[0003] 在不透明油漆或涂料的情况下,提供高不透明度和高对比率的颜料通常是优选的。进一步希望的特性可能包括,例如,高白度、低黄度和良好的消光特性。

[0004] 为了实现这些目标,经常需要高性能颜料,并且特别是二氧化钛,尤其是呈金红石形式,以提供显著的不透明度或遮盖力。市售用于涂料制剂的二氧化钛颜料是熟知的。

[0005] 然而,二氧化钛的成本相对密集的,并且因此必须以高成本生产对应的油漆或涂料。因此,就不透明度、对比率等而言,普遍需要更有效的颜料,或者普遍需要可以用于以更低成本生产油漆和涂料的替代颜料。

[0006] GB1404564描述了超细天然碳酸钙填充的油漆和颜料,其中所述天然碳酸钙具有0.5至0.7 μm 的重均粒径和3至4 μm 的最大粒径,并用于部分替代二氧化钛。

[0007] EP2684916A1公开了一种在搅拌条件下,在至少一种水溶性酸和二氧化碳的存在下,由含碳酸钙的矿物浆液生产表面改性碳酸钙的方法。所述表面改性碳酸钙可以用作油漆和涂料中的消光剂。

[0008] WO 2016/169753公开了一种生产水性浆液的方法,所述浆液包含含有表面改性碳酸钙(MCC)的颗粒和含有沉淀碳酸钙(PCC)的颗粒的共混物。所述水性浆液可以用于纸张、纸张涂料、薄纸、数码相纸、油漆、涂料、粘合剂、塑料、废水处理或废水处理剂中。

[0009] WO 2012/113876 A1公开了一种涂料组合物,其包含包含在液体粘合剂中的亚微米天然重质碳酸钙颗粒的水性分散体,其特征在于,在透明涂料的情况下,所述组合物包含至少一种中值直径为0.05至0.15 μm 的重质天然碳酸钙,而在有光泽且不透明涂料的情况下,包含至少一种中值直径为0.05至0.3 μm 的重质天然碳酸钙和至少一种折射率大于或等于2.5的颜料。

[0010] WO 2012/080343公开了一种包含矿物颗粒的矿物组合物,当所述矿物颗粒处于致密压实的床形式时,其体积限定的中值孔径为0.01至0.04 μm ,并且具有0.1-0.3 cm^3/g 的侵入总比空隙体积。涂料中的这种组合物允许油墨溶剂进入原纸,同时将油墨分子保留在表面上。

[0011] WO 2016/110459公开了一种制造含碳酸钙材料的方法,以及所述含碳酸钙材料用于纸填料和纸涂料应用的用途。

[0012] EP 2 357 213公开了一种涂料组合物,其在应用时提供光泽度和不透明度,具有5%至临界颜料体积浓度的颜料体积浓度,并且其特征在于包含至少一种中值直径为0.05至0.3 μm 的重质天然碳酸钙,和至少一种折射率大于或等于2.5的颜料。

[0013] EP 2 949 477公开了一种轮转凹版印刷介质,其包括基材和涂层,其中所述涂层尤其由至少一种天然碳酸钙来源组成。在EP 2 949 477的实施例中使用的碳酸钙具有 $0.8\mu\text{m}$ 的重量中值粒度 d_{50} 值和2至 $7\mu\text{m}$ 的顶切(用SedigraphTM 5120测量),以及 $1.9\mu\text{m}$ 的体积中值粒度 d_{50} 值($d_{50}(\text{Mal})$)和 $8.0\mu\text{m}$ 的顶切($d_{98}(\text{Mal})$)(用Malvern Mastersizer 2000测量)。

[0014] 然而,仍然持续需要尤其是在不透明度或对比率或白度特性方面提供更好性能的替代颜料或涂料组合物,其可以以更低的生产成本生产。此类替代的颜料或涂料组合物可以用作例如已建立的高性能颜料如二氧化钛的增强剂。

[0015] 因此,本发明的一个目标是提供一种具有改善光学特性的颜料或涂料组合物。具体地,本发明的一个目标是提供一种在用于油漆中时具有改善光学特性的颜料或涂料组合物。

[0016] 一个特别的目的是提供颜料或涂料组合物和对应的油漆,提供改善的不透明度和/或改善的对比率特性和/或改善的光泽度。

[0017] 仍另一个目标可以在提供颜料或涂料组合物和对应的油漆时看到,它们在黄度(优选减少的黄度)和白度(优选增加的白度)方面具有改善的特性,或者相对于黑色具有改善的亮度 R_y (优选相对于黑色具有增加的亮度 R_y)。

[0018] 本发明的仍另一个目标可以在提供颜料涂料组合物和对应的油漆时看到,与常规(高性能)颜料相比,其可以以较低的生产成本或者可以以较低的成本使用。因此,另一个目标可以在提供一种颜料或涂料组合物时看到,其可以用作已知(高性能)颜料的增强剂,而不会对最终产品的光学特性产生负面影响,例如在不透明度、对比率、光泽度、黄度和/或相对于黑色的亮度 R_y 特性方面。

[0019] 另一个特别的目的可以在提供一种颜料或对应的涂料组合物时看到,其可以作为第一颜料与已知的第二(高性能)颜料一起使用,从而增强所述已知的第二颜料的光学特性。因此,本发明的另一个目标是降低常规(高性能)颜料的总消耗和成本,同时保持或改善对应油漆的光学特性。

[0020] 用于油漆的已知颜料或涂料组合物的制备通常伴随着干燥材料的低生产率和高能耗,并且因此是高能耗和高成本的。因此,常规涂料组合物通常以包含相对高量的水或溶剂的基于水性或溶剂的悬浮液形式获得。因此,本发明的另一个目标可以在提供具有高固体含量的颜料或涂料组合物时看出。

[0021] 前述和其他问题可以通过如本文在独立权利要求中定义的主题来解决。

[0022] 本发明的第一方面涉及一种包含至少一种粘合剂和至少一种重质天然碳酸钙材料的涂料组合物,其中所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有

[0023] i) 在 $>0.3\mu\text{m}$ 且 $<1.0\mu\text{m}$ 范围内的体积中值粒度 d_{50} 值($d_{50}(\text{Mal})$),

[0024] ii) 在 $>1.0\mu\text{m}$ 且 $<2.5\mu\text{m}$ 范围内的顶切($d_{98}(\text{Mal})$),

[0025] iii) <3 的 $d_{98}/d_{50}(\text{Mal})$ 比率,以及

[0026] iv) 如根据ISO 9277:2010使用氮气和BET方法测量的 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(BET)。

[0027] 发明人惊奇地发现,与常规的重质天然碳酸钙相比,根据本发明的包含至少一种粘合剂和至少一种重质天然碳酸钙材料的涂料组合物提供了改善的光学特性,尤其是在对比率或不透明度、黄度、相对于黑色的亮度 R_y 和/或消光特性方面。根据本发明的至少一种重质天然碳酸钙材料具有i) 在 $>0.3\mu\text{m}$ 且 $<1.0\mu\text{m}$ 范围内的体积中值粒度 d_{50} 值($d_{50}(\text{Mal})$),

ii) 在 $>1.0\mu\text{m}$ 且 $<2.5\mu\text{m}$ 范围内的顶切($d_{98}(\text{Mal})$), iii) <3 的 $d_{98}/d_{50}(\text{Mal})$ 比率, 以及iv) 如根据ISO9277:2010使用氮气和BET方法测量的 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(BET)。

[0028] 发明人进一步发现, 本发明的涂料组合物在高固体含量下也提供良好的光学特性。令人惊讶的是, 本发明的涂料组合物可以用作二氧化钛增强剂, 从而允许减少二氧化钛的消耗, 同时可以实现令人满意的或甚至改善的光学特性(尤其是对比率、黄度、光泽度、相对于黑色的亮度 R_y 和/或消光特性)。

[0029] 本发明的另一个方面涉及至少一种重质天然碳酸钙材料在包含至少一种粘合剂的涂料组合物中的用途, 所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有: i) 在 $>0.3\mu\text{m}$ 且 $<1.0\mu\text{m}$ 范围内的体积中值粒度 d_{50} 值($d_{50}(\text{Mal})$), ii) 在 $>1.0\mu\text{m}$ 且 $<2.5\mu\text{m}$ 范围内的顶切($d_{98}(\text{Mal})$), iii) <3 的 $d_{98}/d_{50}(\text{Mal})$ 比率, 以及iv) 如根据ISO 9277:2010使用氮气和BET方法测量的 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(BET)。

[0030] 本发明的仍另一个方面涉及一种用根据本发明的涂料组合物涂覆的制品, 其中所述制品由混凝土、木材、纸、金属或板制成。

[0031] 本发明的另一个方面涉及一种包含根据本发明的涂料组合物的油漆。

[0032] 贯穿本申请使用的以下术语应具有下文阐述的含义:

[0033] 如本文所用的术语“涂料组合物”是指呈液体、悬浮液、浆液、糊剂或粉末形式的组合物。所述涂料组合物包含至少一种粘合剂和至少一种重质天然碳酸钙, 以及任选的其他材料, 如液体, 例如水或溶剂, 和/或除了重质天然碳酸钙之外的颜料和/或着色剂和/或填料和/或其他添加剂。本发明意义上的“液体”是指几乎不可压缩的流体, 所述流体符合其容器的形状, 但保持与压力无关的几乎恒定的体积。本发明意义上的“悬浮液”或“浆液”是指包含至少一种在液体介质(例如水或溶剂)中的不溶性固体和任选的其他添加剂的混合物, 并且通常含有大量固体, 并因此比形成它的液体介质更粘(更高粘度), 并且可以具有更高的密度。本发明意义上的“糊剂”是指在施加足够大的载荷或应力之前表现为固体的混合物, 在所述点它像流体一样流动, 并且通常包括在背景流体中的粒状材料的悬浮液。本发明意义上的“粉末”是指由大量细颗粒组成的干燥、松散的固体, 这些细颗粒在摇动或倾斜时可以自由流动。

[0034] 如本文所用的术语“重质天然碳酸钙”(GNCC)是指从含天然碳酸钙的矿物(例如白垩、石灰石、大理石或白云石)中获得的颗粒材料, 其已经在湿式和/或干式粉碎步骤(如破碎和/或研磨)中进行了处理, 并且任选地已经进行了进一步的步骤, 如例如通过旋风分离器或分级机进行了筛分和/或分级。

[0035] 本申请意义上的术语“颗粒”是指由多个颗粒组成的材料。所述多个颗粒可以例如通过其粒度分布(d_{98} 、 d_{50} 等)来定义。

[0036] 本文中重质天然碳酸钙的“粒度”被描述为基于体积的粒度分布 d_x 。其中, 值 d_x 表示直径, 相对于所述直径, 按体积计 $x\%$ 的颗粒具有小于 d_x 的直径。这意味着, 例如, d_{20} 值是所有颗粒的20体积%小于所述粒度的粒度。因此, d_{50} 值是体积中值粒度, 即所有颗粒的50体积%小于所述粒度, 并且 d_{98} 值, 称为体积顶切, 是所有颗粒的98体积%小于所述粒度的粒度。为了确定表面反应的碳酸钙的体积确定的粒度分布, 例如体积中值粒径(d_{50})或体积确定的顶切粒度(d_{98}), 使用Malvern Mastersizer 2000。由于这种测量方法, 例如 d_{50} 或 d_{98} 值也被标记为 $d_{50}(\text{Mal})$ 和 $d_{98}(\text{Mal})$ 。如本申请所用的“ $d_{98}/d_{50}(\text{Mal})$ 比”是将如上定义的 d_{98}

(Ma1) 值除以如上定义的 d_{50} (Ma1) 值。

[0037] 本文中除了重质天然碳酸钙之外的颗粒材料 (例如二氧化钛) 的“粒度”由粒度的基于重量的分布 d_x 来描述。其中, 值 d_x 表示直径, 相对于所述直径, 按重量计 $x\%$ 的颗粒具有小于 d_x 的直径。这意味着, 例如, d_{20} 值是所有颗粒的20重量%小于所述粒度的粒度。因此, d_{50} 值是重量中值粒度, 即所有颗粒的50重量%小于所述粒度, 并且 d_{98} 值, 称为重量顶切, 是所有颗粒的98重量%小于所述粒度的粒度。为了确定重量中值粒度分布, 例如 d_{50} 值, 使用沉降图。

[0038] 在整个本文件中, 本发明意义上的重质天然碳酸钙材料的“比表面积 (BET)”定义为重质天然碳酸钙材料的表面积除以其质量。如本文所用, 比表面积使用BET等温线 (ISO 9277:2010) 通过氮气吸附来测量, 并以 m^2/g 表示。

[0039] 在整个本文件中, 术语“粘合剂”是指涂料组合物的一种成分, 所述成分保持颗粒, 尤其是重质天然碳酸钙材料在涂料组合物中稳定, 并将这些颗粒结合成均匀的漆膜。因此, “粘合剂”还可以称为“成膜剂”。

[0040] 出于本发明的目的, 颜料体积浓度 (PVC) 被理解是指相对于颜料加上涂料组合物的其他固体组分的总体积, 以颜料体积的%引用的分数, 即其相对于最终 (干燥; 即排除水或其他溶剂) 涂料中总制剂体积占颜料体积的分数。

[0041] 根据本发明的“二氧化钛”是化学式为 TiO_2 的白色颜料。通常它来源于钛铁矿, 并加工成金红石和锐钛矿晶体形式, 并且优选地以金红石的形式使用。

[0042] 出于本发明的目的, 施加到基材的涂料组合物的光泽度根据以下实施例部分中提供的测量方法来测量。

[0043] 出于本发明的目的, 施加到基材的涂料组合物的不透明度根据以下实施例部分中提供的测量方法来测量。

[0044] 出于本发明的目的, 施加到基材的涂料组合物的相对于黑色的亮度 R_y 根据以下实施例部分中提供的测量方法来测量。

[0045] 在本说明书和权利要求书中使用术语“包含”时, 它并不排除其他要素。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。如果在下文中一个组被定义为包含至少一定数量的实施方案, 这也应被理解为公开了一个组, 所述组优选地仅由这些实施方案组成。

[0046] 像“可获得的”或“可定义的”和“获得的”或“定义的”这样的术语互换地进行使用。例如, 这意味着, 除非上下文另有明确规定, 否则术语“获得”并不意味着表示例如必须通过例如术语“获得”之后的步骤序列来获得实施方案, 尽管这种有限的理解总是被术语“获得”或“定义”作为优选实施方案包括在内。

[0047] 每当使用术语“包括”或“具有”时, 这些术语意味着等同于如上文定义的“包含”。

[0048] 当提及单数名词时使用不定冠词或定冠词, 例如“一种/一个 (a/an)”、“所述 (the)”时, 这包括那个名词的复数, 除非另外确切指明。

[0049] 在下文中, 将描述根据本发明的涂料组合物的优选实施方案。应理解, 这些细节和实施方案也适用于根据本发明的天然重质碳酸钙在涂料组合物以及根据本发明的制品和油漆中的用途。

[0050] 根据本发明的一个实施方案, 所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有在 $>0.4\mu m$ 且

<0.9 μm 范围内,优选地在>0.5 μm 且<0.9 μm 范围内并且最优选地在>0.6 μm 且<0.8 μm 范围内的体积中值粒度 d_{50} 值($d_{50}(\text{Ma1})$)。

[0051] 根据本发明的另一个实施方案,所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有在>1.1 μm 且<2.2 μm 范围内,优选地在>1.2 μm 且<2.0 μm 范围内,并且最优选地在>1.3 μm 且<1.8 μm 范围内的顶切($d_{98}(\text{Ma1})$)。

[0052] 根据本发明的另一个实施方案,所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有在>0.5且<2.9范围内,优选地在>1.0且<2.8范围内并且最优选地在>1.5且<2.5范围内的 $d_{98}/d_{50}(\text{Ma1})$ 比率。

[0053] 根据本发明的另一个实施方案,所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有如根据ISO 9277:2010使用氮气和BET方法测量的在>5 m^2/g 且<20 m^2/g 范围内,优选地在>10 m^2/g 且<20 m^2/g 范围内并且最优选地在>15 m^2/g 且<20 m^2/g 范围内的比表面积(BET)。

[0054] 根据本发明的另一个实施方案,所述至少一种重质天然碳酸钙材料选自大理石、石灰石、白云石和/或白垩组成的组,并且优选地是大理石。

[0055] 根据本发明的另一个实施方案,涂料组合物具有5体积%至98体积%的颜料体积浓度(PVC),优选地具有10体积%至95体积%,甚至更优选20体积%至90体积%并且最优选60体积%至85体积%的PVC。

[0056] 根据本发明的另一个实施方案,所述至少一种粘合剂选自以下组成的组:醇酸树脂、环氧树脂、环氧酯树脂、聚(乙烯醇)、聚(乙烯吡咯烷酮)、聚(乙酸乙烯酯)、聚(噁唑啉)、聚(乙烯基乙酰胺)、部分水解的聚(乙酸乙烯酯/乙烯醇)、聚((甲基)丙烯酸)、聚((甲基)丙烯酰胺)、聚(烯化氧)、聚醚、饱和聚酯、磺化或磷酸化聚酯和聚苯乙烯、聚(苯乙烯-共-(甲基)丙烯酸酯)、聚(苯乙烯-共-丁二烯)、聚氨酯胶乳、聚((甲基)丙烯酸正丁酯)、聚((甲基)丙烯酸2-乙基己酯)、(甲基)丙烯酸酯(如(甲基)丙烯酸正丁酯和(甲基)丙烯酸乙酯)的共聚物、乙酸乙烯酯和(甲基)丙烯酸正丁酯酪蛋白的共聚物、聚氯乙烯、纤维素醚、黄原胶、新癸酸的乙烯基酯的共聚物、乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物、苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物,及其混合物。

[0057] 根据本发明的另一个实施方案,所述至少一种粘合剂选自以下组成的组:(甲基)丙烯酸酯(如(甲基)丙烯酸正丁酯和(甲基)丙烯酸乙酯)的共聚物、聚(苯乙烯-共-(甲基)丙烯酸酯)、乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物、苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物、丙烯酸和甲基丙烯酸酯的共聚物、聚(乙酸乙烯酯)及其混合物,更优选地选自以下组成的组:聚(苯乙烯-共-(甲基)丙烯酸酯)、乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物、苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物、丙烯酸和甲基丙烯酸酯的共聚物、聚(乙酸乙烯酯)及其混合物,并且最优选地选自以下组成的组:乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物、苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物、丙烯酸和甲基丙烯酸酯的共聚物及其混合物。

[0058] 根据本发明的另一个实施方案,所述涂料组合物还包含二氧化钛。

[0059] 根据本发明的另一个实施方案,二氧化钛:重质天然碳酸钙材料的干重比为90:10至20:80,优选85:15至30:70,并且最优选80:20至40:60。

[0060] 根据本发明的另一个实施方案,相对于已经以其中重质天然碳酸钙材料被其中参数i)至iv)中的至少一个在如本发明的一个方面的范围之外的重质天然碳酸钙材料完全替代的相同方式处理的相同涂料组合物的光泽度和/或不透明度和/或相对于黑色的亮度 R_y ,

施加到基材的涂料组合物的光泽度和/或不透明度和/或相对于黑色的亮度 R_y 增加了至少1%，优选增加了至少3%，并且甚至更优选增加了至少5%。

[0061] 根据本发明的另一个实施方案，涂料组合物还包含分散剂，优选聚丙烯酸酯/盐，并且更优选用钠、铵和/或钾中和的聚丙烯酸酯/盐，和/或疏水改性的聚丙烯酸酯/盐。根据优选实施方案，基于涂料组合物的总重量，所述分散剂以0.1重量%至5重量%的量，优选以0.15重量%至4重量%的量，甚至更优选以0.2重量%至2重量%的量并且最优选以0.25重量%至0.5重量%的量，例如基于涂料组合物的总重量，0.29重量%或0.4重量%的量存在于涂料组合物中。

[0062] 重质天然碳酸钙材料 (GNCC)

[0063] 根据本发明的一个方面，本发明的涂料组合物包含至少一种重质天然碳酸钙材料 (GNCC)。

[0064] 表述“至少一种”重质天然碳酸钙材料 (GNCC) 意指一种或多种，例如两种或三种含碳酸钙的材料可以存在于涂料组合物中。根据优选实施方案，涂料组合物中仅存在一种重质天然碳酸钙材料 (GNCC)。

[0065] 重质天然碳酸钙 (GNCC) 被理解为由天然存在形式的碳酸钙制造，从沉积岩如石灰石或白垩中开采，或者从变质的大理石岩石、蛋壳或贝壳中开采。已知碳酸钙以三种类型的晶体多晶型物存在：方解石、文石和球霏石。方解石是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。不太常见的是文石，它具有离散或集群的针状正交晶体结构。球霏石是最罕见的碳酸钙多晶型物，并且通常不稳定。重质碳酸钙几乎完全是石灰质多晶型物，其据说是三角菱形的，并且代表碳酸钙多晶型物的最稳定形式。本申请意义上的术语碳酸钙的“来源”是指从其获得碳酸钙的天然存在的矿物材料。碳酸钙的来源还可以包括天然存在的组分，如碳酸镁、硅酸铝等。

[0066] 在本发明的一个实施方案中，重质天然碳酸钙材料选自由大理石、石灰石、白云石和/或白垩组成的组。更优选地，重质天然碳酸钙材料是白垩、石灰石和/或大理石，甚至更优选石灰石和/或大理石，并且最优选大理石。

[0067] 本发明意义上的“大理石”是含碳酸钙的变质岩，其由重结晶的碳酸盐矿物组成，最常见的是方解石或白云石。

[0068] 本发明意义上的“白垩”是一种软的、白色的、多孔的沉积碳酸盐岩，由矿物方解石组成。

[0069] 本发明意义上的“石灰石”是沉积岩。它的主要物质是矿物方解石和文石。

[0070] 本发明意义上的“白云石”是含碳酸钙的矿物，即碳酸钙-镁-矿物，其化学组成为 $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (“ $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ”)。基于白云石的总重量，白云石矿物可以含有至少30.0重量%的 MgCO_3 ，优选多于35.0重量%，并且更优选多于40.0重量%的 MgCO_3 。

[0071] 应理解，重质天然碳酸钙材料可以是不同种类的重质天然碳酸钙材料中的一种或其混合物。

[0072] 在本发明的一个实施方案中，重质天然碳酸钙材料包含、优选地由一种重质天然碳酸钙材料组成。可替代地，重质天然碳酸钙材料包含、优选地由两种或更多种重质天然碳酸钙材料组成。例如，重质天然碳酸钙材料包含、优选地由两种或三种重质天然碳酸钙材料组成。

[0073] 应理解,基于所述至少一种重质天然碳酸钙材料的总干重,所述至少一种重质天然碳酸钙材料中碳酸钙的量为至少60重量%,优选至少80重量%,例如至少95重量%,更优选地在97重量%至100重量%之间,并且甚至更优选地在98.5重量%至99.95重量%之间。

[0074] 本发明涂料组合物中使用的重质天然碳酸钙材料具有特定的粒度分布,其中体积中值粒度 d_{50} 值($d_{50}(\text{Ma1})$) 在 $>0.3\mu\text{m}$ 且 $<1.0\mu\text{m}$ 的范围内,并且顶切($d_{98}(\text{Ma1})$) 在 $>1.0\mu\text{m}$ 且 $<2.5\mu\text{m}$ 的范围内。本发明涂料组合物中使用的重质天然碳酸钙材料也可以称为超细重质天然碳酸钙材料。此外,本发明涂料组合物中使用的重质天然碳酸钙材料具有 <3 的 $d_{98}/d_{50}(\text{Ma1})$ 比率,和如根据ISO 9277:2010使用氮气和BET方法测量的 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(BET)。

[0075] 通常,如在本发明中使用的具有在 $>0.3\mu\text{m}$ 且 $<1.0\mu\text{m}$ 范围内的体积中值粒度 d_{50} 值($d_{50}(\text{Ma1})$),和在 $>1.0\mu\text{m}$ 且 $<2.5\mu\text{m}$ 范围内的顶切($d_{98}(\text{Ma1})$),以及 <3 的 $d_{98}/d_{50}(\text{Ma1})$ 比率,和如根据ISO 9277:2010使用氮气和BET方法测量的 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(BET)的重质天然碳酸钙材料可以通过本领域已知的任何合适的研磨方法获得,其中可以使用干研磨、湿研磨或两者,湿研磨和干研磨步骤的组合。

[0076] 根据一个实施方案,重质天然碳酸钙材料是湿磨的天然碳酸钙。在另一个实施方案中,重质天然碳酸钙材料是干磨的天然碳酸钙材料。

[0077] 研磨步骤可以用任何常规的研磨装置在干研磨或湿研磨过程中进行,例如,在主要由与第二主体的碰撞产生精制的条件下,即在球磨机、棒磨机、振动研磨机、辊式破碎机、离心冲击研磨机、垂直珠磨机、磨碎机、针磨机、锤磨机、粉磨机、粉碎机、去块机、切割刀或技术人员已知的其他此类设备中的一种或多种中进行。研磨步骤还可以在发生自生研磨的条件下和/或通过水平球磨和/或本领域技术人员已知的其他此类工艺进行。

[0078] 在一个实施方案中,研磨在垂直或水平球磨机中进行,优选地在垂直球磨机中进行。此类垂直和水平球磨机通常由垂直或水平布置的圆柱形研磨室组成,所述研磨室包括轴向快速旋转的搅拌轴,所述搅拌轴配备有多个桨叶和/或搅拌盘,如例如在EP0607840A1中所述。

[0079] 应注意,含碳酸钙矿物的研磨可以通过使用至少一种前述研磨方法或装置来进行。然而,还可以使用任何前述方法的组合或一系列任何前述研磨装置。

[0080] 在研磨步骤之后,通过使用分级步骤,可以任选地将重质含碳酸钙矿物分成两个或更多个级分,每个级分具有不同的颗粒分布。分级步骤通常用于将具有特定粒度分布的进料级分分成可以经受另一个研磨循环的粗级分和可以用作最终产品的细级分。出于该目的,可以使用筛选装置以及基于重力的装置,如离心机或旋风分离器(例如水力旋流器)以及前述装置的任何组合。

[0081] 湿处理的重质天然碳酸钙材料可以在干燥之前通过熟知的方法,例如通过絮凝、过滤或强制蒸发来洗涤和脱水。随后的干燥步骤(如果需要)可以在单个步骤(如喷雾干燥)中进行,或者以至少两个步骤进行。还常见的是,这种矿物材料经历精选步骤(如浮选、漂白或磁选步骤)以去除杂质。

[0082] 如上所指示,本发明涂料组合物中使用的重质天然碳酸钙材料是一种超细重质天然碳酸钙(UF-GNCC),其具有在 $>0.3\mu\text{m}$ 且 $<1.0\mu\text{m}$ 范围内的体积中值粒度 d_{50} 值($d_{50}(\text{Ma1})$),和在 $>1.0\mu\text{m}$ 且 $<2.5\mu\text{m}$ 范围内的顶切($d_{98}(\text{Ma1})$),以及 <3 的 $d_{98}/d_{50}(\text{Ma1})$ 比率,和如根据ISO 9277:2010使用氮气和BET方法测量的 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(BET)。

[0083] 在本发明的一些实施方案中,所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有在 $>0.4\mu\text{m}$ 且 $<0.9\mu\text{m}$ 范围内,优选地在 $>0.5\mu\text{m}$ 且 $<0.9\mu\text{m}$ 范围内并且最优选地在 $>0.6\mu\text{m}$ 且 $<0.8\mu\text{m}$ 范围内的体积中值粒度 d_{50} 值($d_{50}(\text{Ma1})$)。

[0084] 根据本发明的另一个实施方案,所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有在 $>1.1\mu\text{m}$ 且 $<2.2\mu\text{m}$ 范围内,优选地在 $>1.2\mu\text{m}$ 且 $<2.0\mu\text{m}$ 范围内,并且最优选地在 $>1.3\mu\text{m}$ 且 $<1.8\mu\text{m}$ 范围内的顶切($d_{98}(\text{Ma1})$)。

[0085] 根据本发明的另一个实施方案,所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有在 >0.5 且 <2.9 范围内,优选地在 >1.0 且 <2.8 范围内并且最优选地在 >1.5 且 <2.5 范围内的 $d_{98}/d_{50}(\text{Ma1})$ 比率。

[0086] 根据本发明的另一个实施方案,所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有如根据ISO 9277:2010使用氮气和BET方法测量的在 $>5\text{m}^2/\text{g}$ 且 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 范围内,优选地在 $>10\text{m}^2/\text{g}$ 且 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 范围内并且最优选地在 $>15\text{m}^2/\text{g}$ 且 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的比表面积(BET)。

[0087] 发明人惊奇地发现,重质天然碳酸钙材料的粒度分布,根据特定的基于体积的中值粒度 d_{50} 值($d_{50}(\text{Ma1})$)和顶切($d_{98}(\text{Ma1})$)定义,对本发明涂料组合物和由其制备的油漆或涂料的所希望光学特性具有影响,例如在光泽度、不透明度、对比率、黄度和/或相对于黑色的亮度 R_y 方面。粒度分布还可能对本发明涂料组合物的粘度具有影响。除此之外,发明人发现基于重量的粒径比 $d_{98}/d_{50}(\text{Ma1})$ 也对本发明涂料组合物和由其制备的油漆和/或涂料的所希望光学特性具有影响。所述比率表示粒度分布的陡度,这意味着,例如,高的值代表宽的分布曲线。最后,发明人发现重质天然碳酸钙材料的比表面积(BET)值也对本发明涂料组合物和由其制备的油漆和/或涂料的所希望光学特性具有影响。

[0088] 根据本发明的一个实施方案,本发明涂料组合物中使用的重质天然碳酸钙材料是一种超细重质天然碳酸钙(UF-GNCC),其具有在 $>0.3\mu\text{m}$ 且 $<1.0\mu\text{m}$ 范围内,优选地在 $>0.4\mu\text{m}$ 且 $<0.9\mu\text{m}$ 范围内,更优选地在 $>0.5\mu\text{m}$ 且 $<0.9\mu\text{m}$ 范围内,并且最优选地在 $>0.6\mu\text{m}$ 且 $<0.8\mu\text{m}$ 范围内的体积中值粒度 d_{50} 值($d_{50}(\text{Ma1})$),和在 $>1.0\mu\text{m}$ 且 $<2.5\mu\text{m}$ 范围内,优选地在 $>1.1\mu\text{m}$ 且 $<2.2\mu\text{m}$ 范围内,更优选地在 $>1.2\mu\text{m}$ 且 $<2.0\mu\text{m}$ 范围内,并且最优选地在 $>1.3\mu\text{m}$ 且 $<1.8\mu\text{m}$ 范围内的顶切($d_{98}(\text{Ma1})$),和 <3 ,优选地在 >0.5 且 <2.9 范围内,优选地在 >1.0 且 <2.8 范围内并且最优选地在 >1.5 且 <2.5 范围内的 $d_{98}/d_{50}(\text{Ma1})$ 比率,以及如根据ISO 9277:2010使用氮气和BET方法测量的 $<20\text{m}^2/\text{g}$,优选地在 $>5\text{m}^2/\text{g}$ 且 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 范围内,更优选地在 $>10\text{m}^2/\text{g}$ 且 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 范围内并且最优选地在 $>15\text{m}^2/\text{g}$ 且 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的比表面积(BET)。

[0089] 根据本发明的一个优选的实施方案,本发明涂料组合物中使用的重质天然碳酸钙材料是一种超细重质天然碳酸钙(UF-GNCC),其具有在 $>0.6\mu\text{m}$ 且 $<0.8\mu\text{m}$ 范围内的体积中值粒度 d_{50} 值($d_{50}(\text{Ma1})$),和在 $>1.3\mu\text{m}$ 且 $<1.8\mu\text{m}$ 范围内的顶切($d_{98}(\text{Ma1})$),和在 >1.5 且 <2.5 范围内的 $d_{98}/d_{50}(\text{Ma1})$ 比率,以及如根据ISO 9277:2010使用氮气和BET方法测量的在 $>15\text{m}^2/\text{g}$ 且 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 范围内的比表面积(BET)。

[0090] 任选地,本发明涂料组合物中使用的重质天然碳酸钙材料可以用技术人员已知的任何合适的疏水剂(例如具有6至24个链碳原子的脂肪酸,如硬脂酸)进行表面处理。然而,在一个优选的实施方案中,重质天然碳酸钙材料未经处理。

[0091] 重质天然碳酸钙材料可以以粉末形式或悬浮液或浆液形式使用,优选地以水性悬浮液或浆液形式使用。根据本发明的一个优选的实施方案,重质天然碳酸钙材料以水性悬

浮液或浆液的形式使用。基于所述悬浮液或浆液的总重量,涂料组合物中使用的悬浮液或浆液中重质天然碳酸钙材料的含量优选地在1重量%至90重量%,更优选10重量%至85重量%,甚至更优选50重量%至80重量%,并且最优选60重量%至75重量%的范围内。这种悬浮液或浆液也称为“高固体含量”悬浮液或浆液。

[0092] 如果重质天然碳酸钙材料以悬浮液或浆液的形式使用,则也称为“高固体含量”悬浮液或浆液的悬浮液或浆液可以具有200至2000mPa·s,更优选250至1000mPa·s,例如300mPa·s的布鲁克费尔德粘度,如根据以下实施例部分中提供的测量方法所测量。

[0093] 出于本发明的目的,术语“布鲁克费尔德粘度”是指呈悬浮液或浆液形式的重质天然碳酸钙材料的布鲁克费尔德粘度。出于此目的,使用布鲁克费尔德RV主轴组的适当主轴在24℃±3℃下以100rpm通过布鲁克费尔德DV-III超粘度计测量布鲁克费尔德粘度,并以mPa·s为单位。一旦主轴插入样品,则测量以100rpm的恒定转速开始。报告的布鲁克费尔德粘度值是测量开始后60秒展示的值。基于他的技术知识,技术人员将从布鲁克费尔德RV主轴组中选择一个适合于待测量粘度范围的主轴。例如,对于200和800mPa·s之间的粘度范围,可以使用3号主轴,对于400和1 600mPa·s之间的粘度范围,可以使用4号主轴,对于800和3 200mPa·s之间的粘度范围,可以使用5号主轴,对于1 000和2 000 000mPa·s之间的粘度范围,可以使用6号主轴,并且对于4 000和8 000 000mPa·s之间的粘度范围,可以使用7号主轴。

[0094] 所述悬浮液或浆液可以任选地由分散剂稳定。可以使用技术人员已知的常规分散剂。优选的分散剂由聚丙烯酸和/或羧甲基纤维素组成。在一个实施方案中,分散剂是基于聚丙烯酸酯/盐的分散剂,包括部分或完全中和的聚丙烯酸酯/盐。根据本发明的一个优选的实施方案,分散剂是基于聚丙烯酸钠/磷酸钠的分散剂,其是部分中和的聚丙烯酸钠(分子量Mw等于12'000道尔顿,通过GPC测量)和磷酸钠的共混物,通过基于每种添加剂的干重以比率2:1混合40%聚丙烯酸钠和85%固体磷酸而产生。

[0095] 粘合剂

[0096] 根据本发明的一个方面,本发明的涂料组合物包含至少一种粘合剂。

[0097] 表述“至少一种”粘合剂意指一种或多种,例如两种或三种粘合剂可以存在于涂料组合物中。根据一个优选的实施方案,涂料组合物中仅存在一种粘合剂。

[0098] 如上所述,术语“粘合剂”是指涂料组合物的一种成分,所述成分保持颗粒,尤其是重质天然碳酸钙材料稳定,并将这些颗粒结合成均匀的漆膜。不受任何理论的约束,发明人假设至少一些粘合剂粘附到重质天然碳酸钙材料的表面,并在重质天然碳酸钙材料的表面上形成一层,和/或在干燥时结合到自身和/或某些其他材料。结合包括重质天然碳酸钙材料表面上的基团与粘合剂的官能团之间的离子相互作用和/或氢-氢-桥键。

[0099] 根据本发明的一个实施方案,所述至少一种粘合剂选自由以下组成的组:醇酸树脂、环氧树脂、环氧酯树脂、聚(乙烯醇)、聚(乙烯吡咯烷酮)、聚(乙酸乙烯酯)、聚(噁唑啉)、聚(乙烯基乙酰胺)、部分水解的聚(乙酸乙烯酯/乙烯醇)、聚((甲基)丙烯酸)、聚((甲基)丙烯酸酯)、聚(烯化氧)、聚醚、饱和聚酯、磺化或磷酸化聚酯和聚苯乙烯、聚(苯乙烯-共-(甲基)丙烯酸酯)、聚(苯乙烯-共-丁二烯)、聚氨酯胶乳、聚((甲基)丙烯酸正丁酯)、聚((甲基)丙烯酸2-乙基己酯)、(甲基)丙烯酸酯(如(甲基)丙烯酸正丁酯和(甲基)丙烯酸乙酯)的共聚物、乙酸乙烯酯和(甲基)丙烯酸正丁酯酪蛋白的共聚物,聚氯乙烯、纤维素醚、黄原胶、新

癸酸的乙烯基酯的共聚物、乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物、苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物及其混合物。上述粘合剂或粘合剂组是技术人员已知的，并且是可商购获得的。

[0100] 根据本发明的一个优选的实施方案，所述至少一种粘合剂选自由以下组成的组：(甲基)丙烯酸酯(如(甲基)丙烯酸正丁酯和(甲基)丙烯酸乙酯)的共聚物、聚(苯乙烯-共-(甲基)丙烯酸酯)、乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物、苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物、丙烯酸和甲基丙烯酸酯的共聚物、聚(乙酸乙烯酯)及其混合物，更优选地选自由以下组成的组：聚(苯乙烯-共-(甲基)丙烯酸酯)、乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物、苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物、丙烯酸和甲基丙烯酸酯的共聚物、聚(乙酸乙烯酯)及其混合物，并且最优选地选自由以下组成的组：乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物、苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物、丙烯酸和甲基丙烯酸酯的共聚物及其混合物。

[0101] 根据本发明，术语“丙烯酸酯共聚物(acrylic acid ester copolymer)”或“甲基丙烯酸酯共聚物(methacrylic acid ester copolymer)”和术语“丙烯酸酯共聚物(acrylic ester copolymer)”或“甲基丙烯酸酯共聚物(methacrylic ester copolymer)”是同义词，并且可以互换使用。

[0102] 根据本发明的粘合剂可以是水性粘合剂和/或溶剂性粘合剂。根据本发明的“水性”或“水基”粘合剂是可用水稀释的粘合剂。根据本发明的“水性”或“水基”粘合剂是例如聚(乙烯醇)、聚(乙烯吡咯烷酮)或聚((甲基)丙烯酸)、(甲基)丙烯酸酯(如(甲基)丙烯酸正丁酯和(甲基)丙烯酸乙酯)的共聚物、聚(苯乙烯-共-(甲基)丙烯酸酯)、乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物、苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物、丙烯酸和甲基丙烯酸酯的共聚物、聚(乙酸乙烯酯)及其混合物。根据本发明的“溶剂性”粘合剂是可用溶剂稀释的粘合剂。根据本发明的一个实施方案，根据本发明的粘合剂是水性粘合剂。根据本发明的另一个实施方案，根据本发明的粘合剂是溶剂性粘合剂。可替代地，根据本发明的粘合剂是水性和溶剂性粘合剂。技术人员知道水性和溶剂性粘合剂。

[0103] 根据本发明的一个示例性实施方案，粘合剂是乙酸乙烯酯和乙烯的共聚物，并且例如可以从塞拉尼斯以商品名Mowilith LDM 1871商购获得。

[0104] 根据本发明的另一个示例性实施方案，粘合剂是苯乙烯和丙烯酸酯的共聚物，并且例如可以从塞拉尼斯以商品名Mowilith LDM6119商购获得。

[0105] 根据本发明的另一个示例性实施方案，粘合剂是丙烯酸和甲基丙烯酸酯的共聚物，并且例如可以从塞拉尼斯以商品名Mowilith LDM 7717商购获得。

[0106] 本发明的粘合剂可以是非离子的、阴离子的或阳离子的。本发明意义上的术语“阴离子粘合剂”或“阳离子粘合剂”是指具有负净电荷或正净电荷的粘合剂。阴离子粘合剂通常用阴离子基团改性，并且阳离子粘合剂通常用阳离子基团改性。术语“阴离子”不排除阳离子基团的存在，只要单个电荷的总和为负。术语“阳离子”不排除阴离子基团的存在，只要单个电荷的总和为正。单个电荷的总和，也称为净电荷，用技术人员熟知的方法测量，例如像 ζ 电势的测量或聚电解质滴定。

[0107] 粘合剂可以呈溶液或干材料的形式。根据一个优选的实施方案，粘合剂呈溶液形式，并且最优选地呈水性溶液形式。

[0108] 根据本发明的一个实施方案，粘合剂呈水性溶液形式，基于粘合剂溶液的总重量，其粘合剂浓度为1重量%至90重量%，优选10重量%至80重量%，更优选20重量%至70重

量%，并且最优选30重量%至60重量%。

[0109] 涂料组合物

[0110] 根据本发明的涂料组合物包含至少一种粘合剂和至少一种重质天然碳酸钙材料，其中所述至少一种重质天然碳酸钙材料具有

[0111] i) 在 $>0.3\mu\text{m}$ 且 $<1.0\mu\text{m}$ 范围内的体积中值粒度 d_{50} 值($d_{50}(\text{Mal})$)，

[0112] ii) 在 $>1.0\mu\text{m}$ 且 $<2.5\mu\text{m}$ 范围内的顶切($d_{98}(\text{Mal})$)，

[0113] iii) <3 的 $d_{98}/d_{50}(\text{Mal})$ 比率，以及

[0114] iv) 如根据ISO 9277:2010使用氮气和BET方法测量的 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(BET)。

[0115] 以上已经更详细地描述了根据本发明的所述至少一种粘合剂和至少一种重质天然碳酸钙材料。

[0116] 根据本发明的一个实施方案，涂料组合物具有5体积%至98体积%的颜料体积浓度(PVC)，优选地具有10体积%至95体积%，甚至更优选20体积%至90体积%并且最优选60体积%至85体积%的PVC。如Detlef Gysau的标题为“Fillers for Paints”一书的第6.2.3节(Hannover:Vincentz Network 2017)中所述地计算颜料体积浓度。

[0117] 可替代地，涂料组合物具有5体积%至98体积%的重质天然碳酸钙的体积浓度，优选地具有10体积%至95体积%，甚至更优选30体积%至90体积%并且最优选60体积%至85体积%的体积浓度。如Detlef Gysau的标题为“Fillers for Paints”一书的第6.2.3节(Hannover:Vincentz Network 2017)中所述地计算重质天然碳酸钙的体积浓度。

[0118] 可替代地，基于涂料组合物的总重量，本发明涂料组合物的总固体含量范围为20重量%至85重量%，基于涂料组合物的总重量，甚至更优选30重量%至75重量%，甚至更优选35重量%至70重量%，并且最优选40重量%至65重量%。

[0119] 可替代地，基于涂料组合物的总重量，本发明涂料组合物的重质天然碳酸钙材料的固体含量范围为20重量%至85重量%，基于涂料组合物的总重量，甚至更优选30重量%至70重量%，甚至更优选35重量%至65重量%，并且最优选40重量%至60重量%。

[0120] 根据本发明的另一个实施方案，基于涂料组合物的总重量，根据本发明的粘合剂以1重量%至90重量%，基于涂料组合物的总重量，甚至更优选2重量%至80重量%，甚至更优选5重量%至75重量%，并且最优选8重量%至70重量%的量存在于涂料组合物中。

[0121] 基于干重，重质天然碳酸钙材料和粘合剂以99:1至1:99的比率，优选以95:5至5:95的比率，并且最优选以90:10至10:90的比率存在于涂料组合物中。前述比率可以对本发明涂料组合物和由其制备的油漆或涂料的所希望光学特性具有影响，例如在不透明度、对比率、黄度、光泽度、相对于黑色的亮度 R_y 和/或消光特性方面。

[0122] 所述涂料组合物还可以包括一种或多种选自包含以下的组的组分：颜料，尤其是着色颜料；添加剂，如消泡剂、匀涂剂、消光剂、防腐剂、荧光增白剂、氧化和/或UV稳定剂、抗氧化剂和流变添加剂，如增稠剂、分散剂；溶剂，如乙二醇醚和填料。通常，本发明中可以使用本领域熟知的通常可以用于涂料组合物的任何添加剂。

[0123] 根据本发明的一个优选的实施方案，所述涂料组合物还包含二氧化钛。根据本发明的“二氧化钛”是化学式为 TiO_2 的白色颜料。通常它来源于钛铁矿，并加工成金红石和锐钛矿，并且优选地以金红石的形式使用。

[0124] 根据本发明的一个优选的实施方案，涂料组合物由至少一种根据本发明的粘合

剂、至少一种根据本发明的重质天然碳酸钙材料和二氧化钛组成。

[0125] 根据本发明的一个实施方案,基于涂料组合物的总重量,二氧化钛以0.1重量%至90重量%,基于涂料组合物的总重量,甚至更优选0.2重量%至70重量%,甚至更优选0.5重量%至40重量%,并且最优选1重量%至20重量%的量存在于涂料组合物中。

[0126] 根据本发明的另一个实施方案,二氧化钛:重质天然碳酸钙材料的干重比为90:10至20:80,优选85:15至30:70,并且最优选80:20至40:60。

[0127] 根据本发明的另一个实施方案,除了重质天然碳酸钙材料之外,涂料组合物不包含二氧化钛。

[0128] 可以用于本发明的其他添加剂包括溶剂,如芳烃和脂肪烃、溶剂油、石脑油、丙烯和乙二醇等;聚结溶剂,如texanol、丁基卡必醇、丁基二甘醇、丁基溶纤剂、二甘醇单甲基/丁基/己基/乙基醚等;增塑剂,如各种邻苯二甲酸酯,如二丁基、二乙基、二辛基、二甲基、苄基、二烷基邻苯二甲酸酯等;抗沉降剂,如凹凸棒石粘土、纤维素增稠剂(例如HEC、HMEC、HMPC等);分散剂,如聚丙烯酸酯/盐,其可以是钠、铵和/或钾中和的和/或疏水改性的;表面活性剂,如阴离子或非离子表面活性剂;流变改性剂,如缔合和非缔合丙烯酸类树脂和聚氨酯;消泡剂,其可以是基于矿物油的、基于有机硅的等;杀生物剂,例如通常用于罐保存的那些;防霉剂,例如通常用于抵抗干油漆霉变的那些;干燥剂,尤其是通常与乳化醇酸树脂/水可还原醇酸树脂一起使用的那些;多种金属,如钴、锌、镉、钙、锰等;UV吸收剂,如通常用于UV固化系统或一些木材着色剂和涂饰剂的那些;稳定剂,如受阻胺光稳定剂,例如通常用于UV固化系统,或一些木材着色剂和涂饰剂与UV吸收剂的组合的那些。

[0129] 可以用于本发明的其他添加剂是涂料和油漆制剂中常用的任何一种,并且可以在本领域技术人员已知的对应教科书和指南中找到,如VdL-Richtlinie "Bautenanstrichstoffe" (VdL-RL 01/Juni 2004;由Verband der deutschen Lackindustrie e.V.出版)。

[0130] 优选地,涂料组合物具有70至500mPa·s,优选100至300mPa·s,并且最优选120至250mPa·s的高剪切粘度和100000至600mPa·s的低剪切粘度,如根据以下实施例部分中提供的测量方法所测量。

[0131] 涂料组合物的低剪切粘度的优选范围在100000至10000mPa·s的范围内(对于 $D=1s^{-1}$),在25000至5000mPa·s的范围内(对于 $D=5s^{-1}$),在15000至3000mPa·s的范围内(对于 $D=10s^{-1}$),并且在6000至600mPa·s的范围内(对于 $D=40s^{-1}$)。D是剪切速率并且以 s^{-1} 给出。

[0132] 出于本发明的目的,涂料组合物的术语“粘度”是指高剪切粘度(也称为ICI粘度)和低剪切粘度。出于此目的,根据ASTM D4287,用来自REL (Research Equipment London) 的Analoge ICI Cone&Plate粘度计测量高剪切粘度或ICI粘度,其中剪切速率为 $10000s^{-1}$ 。出于此目的,通过PaarPhysica手册中给出的方法,用PaarPhysica MCR 301 Plate-Plate (PP25) 测量低剪切粘度。使用 $1s^{-1}$ (对于1000000mPa·s和10000mPa·s的粘度) 至 $40s^{-1}$ (对于600mPa·s和6000mPa·s的粘度) 的剪切速率。测量在 $24^{\circ}C \pm 3^{\circ}C$ 下进行。

[0133] 发明人惊奇地发现,与常规的重质天然碳酸钙相比,根据本发明的包含至少一种粘合剂和至少一种重质天然碳酸钙材料的涂料组合物提供了改善的光学特性,尤其是在对比率或不透明度、黄度、相对于黑色的亮度 R_y 和/或消光特性方面。

[0134] 本发明的一个尤其优选的实施方案是,根据本发明的涂料组合物的光泽度和/或不透明度和/或相对于黑色的亮度 R_y 等于或大于已经以其中重质天然碳酸钙材料被其中参数i)至iv)中的至少一个在如本发明的一个方面的范围之外的重质天然碳酸钙材料完全替代的相同方式处理的相同涂料组合物的光泽度和/或不透明度和/或相对于黑色的亮度 R_y 。

[0135] 根据本发明的一个优选的实施方案,根据本发明的涂料组合物的选自光泽度和不透明度和相对于黑色的亮度 R_y 的至少一个值等于或大于已经以其中重质天然碳酸钙材料被其中参数i)至iv)中的至少一个在如本发明的一个方面的范围之外的重质天然碳酸钙材料完全替代的相同方式处理的相同涂料组合物的光泽度或不透明度和相对于黑色的亮度 R_y 。

[0136] 根据本发明的一个优选的实施方案,相对于已经以其中重质天然碳酸钙材料被其中参数i)至iv)中的至少一个在如本发明的一个方面的范围之外的重质天然碳酸钙材料完全替代的相同方式处理的相同涂料组合物的光泽度和/或不透明度和/或相对于黑色的亮度 R_y ,施加到基材的涂料组合物的光泽度和/或不透明度和/或相对于黑色的亮度 R_y 增加了至少1%,优选增加了至少3%,并且甚至更优选增加了至少5%。

[0137] 根据本发明的一个优选的实施方案,相对于已经以其中重质天然碳酸钙材料被其中参数i)至iv)中的至少一个在如本发明的一个方面的范围之外的重质天然碳酸钙材料完全替代的相同方式处理的相同涂料组合物的光泽度和/或不透明度和/或相对于黑色的亮度 R_y ,施加到基材的涂料组合物的光泽度和/或不透明度和/或相对于黑色的亮度 R_y 增加了至少1%,优选增加了至少3%,并且甚至更优选增加了至少5%,其中本发明的和比较的涂料组合物包含二氧化钛,基于涂料组合物的总重量,优选地其量为1重量%至15重量%并且甚至更优选5重量%至12重量%。

[0138] 发明人惊奇地发现,通过使用本发明的涂料组合物,例如与常规的碳酸钙颜料相比,可以改善前述的光学特性。本发明的涂料组合物还可以用于增强其他高性能颜料如二氧化钛的光学特性,从而降低制备性能相同或改善的油漆和涂料的总成本。

[0139] 至少一种重质天然碳酸钙在包含至少一种粘合剂的涂料组合物中的用途

[0140] 根据本发明,在包含至少一种粘合剂的涂料组合物中使用至少一种重质天然碳酸钙材料,其具有i)在 $>0.3\mu\text{m}$ 且 $<1.0\mu\text{m}$ 范围内的体积中值粒度 d_{50} 值($d_{50}(\text{Mal})$),ii)在 $>1.0\mu\text{m}$ 且 $<2.5\mu\text{m}$ 范围内的顶切($d_{98}(\text{Mal})$),iii) <3 的 $d_{98}/d_{50}(\text{Mal})$ 比率,以及iv)如根据ISO 9277:2010使用氮气和BET方法测量的 $<20\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积(BET)。

[0141] 根据本发明的重质天然碳酸钙、粘合剂和涂料组合物已经在以上进行了更详细的描述。

[0142] 技术人员将理解,上文讨论的关于重质天然碳酸钙材料、粘合剂的细节和实施方案以及关于涂料组合物本身的细节和实施方案将相应地适用于至少一种重质天然碳酸钙在包含至少一种粘合剂的涂料组合物中的用途。

[0143] 制品和油漆

[0144] 鉴于其良好的光学特性及其良好的可操作性,本发明的涂料组合物特别适用于油漆和涂料。此外,本发明的涂料组合物可以用于涂覆制品。

[0145] 因此,本发明的一个方面涉及本发明的涂料组合物在油漆或涂料中的用途,并且涉及包含本发明的涂料组合物的这些油漆或涂料本身。由于其较低成本下的良好光学特

性,另一个方面涉及本发明的涂料组合物作为二氧化钛增强剂的用途。

[0146] 本发明意义上的“二氧化钛增强剂”是一种颜料,当其与二氧化钛颜料一起使用时,能够改善二氧化钛的光学特性。优选地,前述改善的光学特性包括不透明度、对比率、光泽度、相对于黑色的亮度 R_y 或其任何组合。

[0147] 本发明的另一个方面涉及用本发明涂料组合物涂覆的制品或用包含本发明涂料组合物的油漆涂覆的制品。所述制品可以是任何涂覆或涂漆的制品。根据本发明的一个实施方案,所述制品由混凝土、木材、纸、金属或板制成。

实施例

[0148] 基于以下旨在说明本发明实施方案的实施例,可以更好地理解本发明的范围和兴趣。

[0149] 1. 测量方法

[0150] 粒度分布(直径 $\leq X$ 的颗粒质量%和直径 $\leq X$ 的颗粒体积%)、颗粒材料的重量中值直径(d_{50})和颗粒材料的体积中值直径(d_{50})

[0151] 通过沉降法(即在重力场中的沉降行为的分析)确定颗粒材料的重量粒径和粒径质量分布。测量是用Micromeritics Instrument Corporation的Sedigraph™ 5120进行的。

[0152] 使用沉降法的重量中值粒径 $[d_{50}(\text{Sedi})]$,表示一个直径值,使得50重量%的颗粒的直径小于该值,并且50重量%的颗粒的直径大于该值。使用沉降法测量的 $d_{98}(\text{Sedi})$ 表示一个直径值,使得98重量%的颗粒的直径小于该值。

[0153] 所述方法和仪器是技术人员已知的,并且通常用于确定填料和颜料的粒度。测量在0.1重量%的 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 水性溶液中进行。使用高速搅拌器和超声波分散样品。

[0154] 体积中值粒径 $[d_{50}(\text{Mal})]$,表示一个直径值,使得50体积%的颗粒的直径小于该值,并且50体积%的颗粒的直径大于该值,并且用Fraunhofer模型使用Malvern Mastersizer 2000进行评价。使用Malvern Mastersizer 2000 (Fraunhofer) 测量的 $d_{98}(\text{Mal})$ 表示一个直径值,使得98体积%的颗粒的直径小于该值。使用米氏理论分析通过测量获得的原始数据,其中颗粒折射率为1.57,并且吸收指数为0.005。所述方法和仪器是技术人员已知的,并且通常用于确定填料和颜料的粒度分布。所述方法和仪器是技术人员已知的,并且通常用于填料和颜料领域。

[0155] 材料的BET比表面积

[0156] 在整个本文件中,颗粒材料的比表面积(以 m^2/g 为单位)使用BET方法(使用氮气作为吸附气体)来确定,这是技术人员所熟知的(ISO 9277:2010)。然后,通过颗粒材料的比表面积和质量(以 g 为单位)的乘积获得颗粒材料的总表面积(以 m^2 为单位)。所述方法和仪器是技术人员已知的,并且通常用于确定颗粒材料的比表面。

[0157] 悬浮液pH测量

[0158] 在25℃下使用Mettler Toledo Seven Easy pH计和Mettler Toledo InLab® Expert Pro pH电极测量悬浮液的pH。首先使用可商购获得的缓冲溶液进行仪器的三点校准(根据分段法),所述缓冲溶液在20℃下的pH值为4、7和10(来自Aldrich)。报告的pH值是由仪器检测到的终点值(终点是在过去6秒内测量信号与平均值相差小于0.1mV时)。

[0159] 粘度测量

[0160] 布鲁克费尔德粘度

[0161] 术语“布鲁克费尔德粘度”是指呈悬浮液或浆液形式的重质天然碳酸钙材料的布鲁克费尔德粘度。出于该目的,使用布鲁克费尔德RV主轴组的适当主轴在 $24^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 下以100rpm通过布鲁克费尔德DV-III超粘度计测量布鲁克费尔德粘度,并以 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 为单位指定。一旦主轴插入样品,则测量以100rpm的恒定转速开始。报告的布鲁克费尔德粘度值是测量开始后60秒展示的值。基于他的技术知识,技术人员将从布鲁克费尔德RV主轴组中选择一个适用于待测量粘度范围的主轴。例如,对于200和800 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 之间的粘度范围,可以使用3号主轴,对于400和1 600 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 之间的粘度范围,可以使用4号主轴,对于800和3 200 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 之间的粘度范围,可以使用5号主轴,对于1 000和2 000 000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 之间的粘度范围,可以使用6号主轴,并且对于4 000和8 000 000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 之间的粘度范围,可以使用7号主轴。

[0162] 高剪切粘度

[0163] 术语“高剪切粘度”是指涂料组合物的高剪切粘度,也称为涂料组合物的“ICI粘度”。

[0164] 出于该目的,根据ASTM D4287,用来自REL ((Research Equipment London) 的Analogue ICI Cone&Plate粘度计测量高剪切粘度或ICI粘度,其中 $24^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 的温度下的剪切速率为 10000s^{-1} 。

[0165] 低剪切粘度

[0166] 术语“低剪切粘度”是指涂料组合物的低剪切粘度。

[0167] 出于该目的,通过PaarPhysica手册中给出的方法,用PaarPhysica MCR 301Plate-Plate (PP25) 测量低剪切粘度。使用 1s^{-1} (对于1000000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 和10000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的粘度) 至 40s^{-1} (对于600 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 和6000 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的粘度) 的剪切速率。测量在 $24^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 下进行。

[0168] 固体含量

[0169] 使用来自瑞士Mettler-Toledo公司的Moisture Analyser HR73确定固体含量(也称为“干重”),其中设置如下:温度为 120°C ,自动关闭3,标准干燥,5至20g产品。

[0170] R_x 、 R_y 和 R_z

[0171] 在Leneta对比卡的白色和黑色区域上确定在本申请中指示的颜色值 R_x 、 R_y 、 R_z ,并且尤其是相对于黑色的亮度 R_y ,并且根据DIN 53 140,使用法国Montreuil的Datacolor公司的Spectraflash SF 450 X分光光度计进行测量。

[0172] 颜料白度

[0173] 根据DIN 53145-2:2000和DIN 53146:2000,使用来自Datacolor公司的ELREPHO 3000测量颜料白度 R_y 。

[0174] 对比率

[0175] 根据ISO 6504/3,以 $7.5\text{m}^2/\text{l}$ 的扩展速率确定对比率值。

[0176] 如由以下公式所述地计算对比率:

$Ry_{(黑色)}$

[0177] 对比率[%] = $\frac{Ry_{(白色)}}{Ry_{(黑色)}} \times 100\%$

$Ry_{(白色)}$

[0178] 其中 $Ry_{(黑色)}$ 和 $Ry_{(白色)}$ 是通过如上所指示测量颜色值获得的。

[0179] 光泽度值

[0180] 在对比卡上,在以150 μm 和300 μm 的涂布仪间隙制备的涂覆表面上,根据DIN 67 530在所列的角度下测量光泽度值。使用的对比卡是Leneta对比卡,形式3-B-H,尺寸7-5/8 $\times$ 11-3/8 (194 $\times$ 289mm),由Leneta公司销售,并且由瑞士Stäfa的Novamart分销。用来自德国Geretsried的Byk Gardner公司的光泽度测量装置测量光泽度。通过用光泽度测量装置测量5个Leneta卡(每个卡一个测量值)获得光泽度,并且平均值由所述装置计算并可以从所述装置的展示中得出。

[0181] 颜料体积浓度(PVC,%)

[0182] 如Detlef Gysau的标题为“Fillers for Paints”一书的第6.2.3节(Hannover, Vincentz Network 2017)中所述地计算颜料体积浓度。

[0183] $PVC = \frac{\text{所有颜料+油漆中的增量剂的按体积计的总和}}{\text{油漆中所有固体成分的按体积计的总和}} \times 100$

[0184] 2.实施例

[0185] 以下实施例不应被解释为以任何方式限制权利要求的范围。

[0186] 材料

[0187] 分散剂

[0188] 分散剂是基于聚丙烯酸钠/磷酸钠的分散剂,其是部分中和的聚丙烯酸钠(分子量 M_w 等于12'000道尔顿,通过GPC测量)和磷酸钠的共混物,通过基于每种添加剂的干重以比率2:1混合40%聚丙烯酸钠和85%固体磷酸而产生。

[0189] 重质天然碳酸钙材料1 (GNCC1)

[0190] GNCC1是一种天然来源的重质碳酸钙材料,其 d_{98} (Sedi) 为4 μm ,并且 d_{50} (Sedi) 为0.9 μm 。此外,它具有3.6 μm 的 d_{98} (Mal),和1.36 μm 的 d_{50} (Mal)。比表面积(BET)是6.9 m^2/g 。

[0191] 重质天然碳酸钙材料2 (GNCC2)

[0192] GNCC2是一种天然来源的重质碳酸钙材料,其作为固体含量为73%的浆液提供,并且 d_{98} (Sedi) 为0.9 μm ,且 d_{50} (Sedi) 为<0.22 μm 的。此外,它具有1.6 μm 的 d_{98} (Mal),和0.76 μm 的 d_{50} (Mal)。比表面积(BET)是22.9 m^2/g 。

[0193] 重质天然碳酸钙材料3 (GNCC3)

[0194] GNCC3是一种天然来源的重质碳酸钙材料,其作为粉末提供,并且 d_{98} (Sedi) 为10.0 μm ,且 d_{50} (Sedi) 为2.51 μm 。此外,它具有13.0 μm 的 d_{98} (Mal),和2.72 μm 的 d_{50} (Mal)。比表面积(BET)是3.7 m^2/g 。

[0195] 重质天然碳酸钙材料4 (GNCC4)

[0196] GNCC4是一种天然来源的重质碳酸钙材料,其作为粉末提供,并且 d_{98} (Sedi) 为19.5

μm , 且 d_{50} (Sedi) 为 $4.99\mu\text{m}$ 。

[0197] 此外, 它具有 $25.0\mu\text{m}$ 的 d_{98} (Mal), 和 $5.35\mu\text{m}$ 的 d_{50} (Mal)。比表面积 (BET) 是 $2.2\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0198] 重质天然碳酸钙材料 (悬浮液1至4) 的制备

[0199] 将挪威大理石 ($40\text{--}48\mu\text{m}$) 在来自W.Bachofen AG的Dynomill Multilab中以25重量%的固体含量研磨 (研磨室的总体积= 600cm^3 , 研磨速度= $2\ 500\text{rpm}$, 流量= $500\text{cm}^3/\text{分钟}^{-1}$, 基于直径在 1.0 至 1.6mm 范围内的研磨珠的总重量, 填充有 1070g 由68重量% baddeleyit和32重量%无定形二氧化硅组成的熔体熔凝研磨珠) 直到 d_{50} (Sedi) 为 $6\mu\text{m}$ 。将悬浮液离心以获得固体含量为75%的滤饼和固体含量为2%的上清液。

[0200] 用淡水将所述滤饼稀释至表中所示的固体含量, 并在来自W.Bachofen AG的Dynomill Multilab中以所述固体含量研磨 (研磨室的总体积= 600cm^3 , 研磨速度= $2\ 500\text{rpm}$, 流量= $500\text{cm}^3/\text{分钟}^{-1}$, 基于直径在 0.3 至 0.7mm 范围内的研磨珠的总重量, 填充有 1070g 由68重量% baddeleyit和32重量%无定形二氧化硅组成的熔体熔凝研磨珠) 直到 d_{98} (Sedi) 为所希望的水平 (参见表)。

[0201] 表1: 悬浮液1至4

[0202]

	CO/IN	固体含量/%	d_{98} (Sedi)	d_{50} (Sedi)
悬浮液1	CO	20	3.0	0.80
悬浮液2	IN	18	1.9	0.50
悬浮液3	IN	15	1.0	0.41
悬浮液4	IN	13	0.8	0.34

[0203] 向悬浮液1至4中加入分散剂, 并且在环境压力下在剧烈搅拌下, 借助加热至 120°C 的加热板将悬浮液蒸发至所希望的固体含量, 以获得悬浮液1a至4c, 如表2所示。

[0204] 表2: 悬浮液1a至4c

[0205]

	悬浮液 1a	悬浮液 2a	悬浮液 3a	悬浮液 3b	悬浮液 3c	悬浮液 4a	悬浮液 4b	悬浮液 4c
CO/IN	CO	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN
进料	悬浮液 1	悬浮液 2	悬浮液 3	悬浮液 3	悬浮液 3	悬浮液 4	悬浮液 4	悬浮液 4
分散剂/ ppm	3800	5800	12000	13000	14000	14000	15800	17600
固体含量/ %	72	72	65	70	72	66	70	72
布鲁克费尔德粘度/ mPas	250	250	160	265	365	215	500	945
pH	10.0	10.1	11.0	10.4	10.0	10.6	10.0	10.0
d_{98} (Sedi)	3.0	1.8	1.0	1.0	1.1	0.8	0.8	0.8
d_{50} (Sedi)	0.86	0.58	0.34	0.32	0.32	0.26	0.25	0.24
d_{98} (Mal)	4.1	2.4	1.6	1.6	1.5	1.4	1.4	1.4
d_{50} (Mal)	1.29	0.91	0.76	0.76	0.75	0.68	0.68	0.67
d_{98}/d_{50} (Mal)	3.2	2.6	2.1	2.1	2.1	2.0	2.0	2.0
比表面积/ m^2g^{-1}	7.9	10.6	16.2	16.3	16.5	19.9	19.2	19.4

[0206] 3. 应用测试

[0207] 乳胶漆

[0208] 表3: 乳胶漆1至10

[0209]

实例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CO/IN	CO	CO	CO	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN
油漆组合物 ¹										
水	135.3	135.3	135.3	135.3	105.8	135.3	135.3	116.6	135.3	135.3
Bermocoll Prime 3500	4.2									
氢氧化钠 10%	2.6									
ECODIS P 90	1.6									
Coapur 2025	2.3									
Calgon N new	1.3									
Byk 038	2.6									
Byk 349	1.0									
Texanol	2.3									
二甘醇丁醚乙酸酯	2.3									
Dowanol DPnB	5.1									
Mowilith LDM 6119	155.9									
Coapur 6050	4.5									
GNCC1	460.5									
GNCC2		630.8								
悬浮液 1a			639.6							

[0210]

悬浮液 2a				639.6						
悬浮液 3a					708.5					
悬浮液 3b						657.9				
悬浮液 3c							639.6			
悬浮液 4a								697.7		
悬浮液 4b									657.9	
悬浮液 4c										639.6
水	218.5	48.2	39.4	39.4	0.0	21.1	39.4	0.0	21.1	39.4
总计	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0

[0211] 1) 所有量均以g为单位

[0212] 表4: 关于用于乳胶漆1至10的产品的产品信息

[0213]

产品	制造商	组分	功能
Bermocoll Prime 3500	AkzoNobel 公司	纤维素醚	增稠剂
二甘醇丁醚乙酸酯	Various	酯	聚结剂
Byk 038	Byk	矿物油, 含有有机硅	消泡剂
Byk 349	Byk	聚醚改性的硅氧烷	基材润湿剂
Calgon N neu	BK Giulini	聚磷酸钠	分散剂
Coapur 2025	Coatex	聚氨酯基	流变改性剂
Dowanol DPnB	Dow	二丙二醇-正丁基醚	聚结剂
Ecodis P 90	Coatex	聚丙烯酸的铵盐	润湿剂和分散剂
Mowilith LDM 6119, 50 %	Celanese	基于苯乙烯和丙烯酸酯的水性共聚物分散体	粘合剂
氢氧化钠, 10 %	Various	氢氧化钠溶液	pH 调节剂
Texanol	Eastman	酯-醇	聚结剂

[0214]

表5:乳胶漆11至19

[0215]

实例	11	12	13	14	15	16	17	18	19
CO/IN	CO	CO	CO	IN	IN	IN	IN	IN	IN
油漆组合物 ¹									
水	250.0								
Bermocoll Prime 3500	5.0								
氢氧化钠 10%	2.0								
ECODIS P 90	3.0								
Calgon N	1.0								
Agitan 731	2.0								
Mergal 723 K	2.0								
TiONA 595	100.0	80.0	60.0	100.0	80.0	60.0	100.0	80.0	60.0
GNCC3	165.0								
GNCC4	100.0								
GNCC1	100.0	120.0	140.0						
悬浮液 2a				138.9	166.7	194.4			
悬浮液 3b							142.9	171.4	200.0
Mica BM	80.0								
Agitan 281	1.0								
Mowilith LDM 1871, 53%	120.0								
水	69.0			30.1	22.3	14.6	26.1	17.6	9.0
总计	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0	1000.0

[0216]

1) 所有量均以g为单位

[0217]

表6:关于用于乳胶漆11至19的产品的产品信息

[0218]

产品	制造商	组分	功能
Bermocoll Prime 3500	AkzoNobel	纤维素醚	增稠剂
氢氧化钠, 10 %	Various	氢氧化钠溶液	pH 调节剂
Ecodis P 90	Coatex	聚丙烯酸的铵盐	润湿剂和分散剂
Calgon N	BK Giuliani	聚磷酸钠	分散剂
Agitan 731	Münzing	硅氧烷	消泡剂
Mergal 723 K	Troy	异噻唑啉酮 (BIT)	防腐剂
TiONA 595	Cristal	二氧化钛	白色颜料
Mica BM	Aspanger	云母	填料
Agitan 281	Münzing	矿物油	消泡剂
Mowilith LDM 1871, 53%	Celanese	基于乙烯和乙酸乙烯酯 的非增塑水性共聚物分 散体	粘合剂

[0219] 表7乳胶漆20至21

[0220]

实例	20	21
CO/IN	CO	IN
<u>油漆组合物¹</u>		
水	1.0	
丙二醇	1.0	
Tafigel PUR 45	0.8	
Tego Foamex 810	0.1	
Texanol	0.7	
Dowanol DPnB	0.3	
Byk 349 (100%)	0.2	
Tego Glide 450 (100%)	0.2	
甲氧基丁醇	1.5	
Mowilith LDM 7717 46%	56.0	
Byk 381 (52%)	0.8	
Südranol 240	3.0	
Pigment paste Nr.82 Tiona 595 (75%) ³	27.0	
GNCC2		
GNCC1	3.7	
悬浮液 3b		5.2
水	3.8	2.2
总计	100.0	100.0

[0221] 1) 所有量均以g为单位

[0222] 表8:关于用于乳胶漆20至21的产品的产品信息

[0223]

产品	制造商	组分	功能
丙二醇	Diverse	丙二醇	开放时间
Tafigel PUR 45	Münzing	氨基甲酸酯基	流变改性剂
Tego Foamex 810	Tego	聚醚硅氧烷共聚物	消泡剂
Texanol	Eastman	酯-醇	聚结剂
TiONA 595	Cristal	二氧化钛	白色颜料
Dowanol DPnB	Dow	二丙二醇-正丁基醚	聚结剂
Byk 349	Byk	聚醚改性的硅氧烷	基材润湿剂
Tego Glide 450	Tego	聚醚硅氧烷共聚物	基材润湿剂
甲氧基丁醇	Diverse	3-甲氧基-1-丁醇	溶剂
Mowilith LDM 7717, 46 %	Celanese	基于丙烯酸和甲基丙烯酸酯的非增塑水性共聚物分散体	粘合剂
Byk 381	Byk	聚丙烯酸酯/盐	匀涂剂
Südranol 240	SEC	聚乙烯蜡分散体	抗粘连和抗划伤

[0224] ³⁾ 表9: 用于乳胶糊剂20至22中的Pigmentpaste Nr.82 Tiona 595 (75%) 的组成

[0225]

二氧化钛-糊剂 (75%) Nr.82	
除盐水	11.0
Tego Dispers 750 W	6.0
Tafigel PUR 41	1.2
Tego Foamex 810	1.2
Texanol	0.7
Dowanol DPnB	1.2
Titandioxid TiONA 595	75.0
除盐水	3.7
总计	100.0

[0226] 表9中给出的所有量均以g为单位

[0227] 表10: 乳胶漆1至19的物理数据

物理数据	实例 1 至 10,	实例 11、14、17	实例 12、15、18	实例 13、16、19
PVC	70.0 %	77.1 %	77.3%	77.5%
密度 (固体)	2.17 gcm ⁻³	2.44 gcm ⁻³	2.42 gcm ⁻³	2.39 gcm ⁻³
密度 (液体)	1.43 gcm ⁻³	1.58 gcm ⁻³	1.57 gcm ⁻³	1.56 gcm ⁻³
每升固体体积	343 ml	383 ml	386 ml	388 ml
每 kg 固体体积	241 ml	243 ml	246 ml	248 ml
固体含量	54.4 %	61.9 %	61.9 %	61.9 %
粘合剂/颜料比率	1:5.84	1:8.57	1:8.57	1:8.57

[0229] 表11:乳胶漆20至21的物理数据

物理数据	实例 20、21
PVC	21.3 %
密度 (液体)	1.25 gcm ⁻³
每升固体体积	370 ml
每 kg 固体体积	295 ml
固体含量	52.4 %
粘合剂/颜料比率	0.93:1

[0231] 表12:乳胶漆1至10的测量数据

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
		CO	CO	CO	IN	IN	IN	IN	IN	IN	IN
<u>亮度/不透明度/光泽</u> <u>间隙 = 150 μm</u>											
Ry 白色	%	87.2	87.9	90.1	90.8	92.6	92.2	91.6	92.4	92.0	91.3
Ry 黑色	%	79.9	77.5	82.5	86.0	89.4	88.4	86.9	89.4	88.3	86.9
对比率	%	91.6	88.2	91.6	94.7	95.5	95.8	94.9	96.7	96.0	95.1
85°光泽度	%	42.2	70.1	42.7	58.8	71.3	69.6	64.3	74.4	71.7	68.6
<u>粘度 ICI (D = 10000 s⁻¹)</u>	mPas	220	140	120	120	110	220	90	110	220	80
<u>粘度 (Paar Physica MCR 301 PP25, t = 1 分钟)</u>											
D = 1 s ⁻¹	mPas	20683	33123	13396	16376	23518	25721	25050	30163	29642	28386
D = 5 s ⁻¹	mPas	7244	9972	5345	6119	8327	8797	8420	10166	9594	8872
D = 10 s ⁻¹	mPas	4682	6566	3791	4174	5472	5789	5530	6572	6239	5723
D = 40 s ⁻¹	mPas	1946	2708	1829	1881	2232	2373	2282	2574	2511	2311

[0233] 与比较实例1至3相比,本发明实例4至10给出了更高的不透明度(对比率)。更准确

地说,可以看出,在这种特定的乳胶漆中,所有本发明实例均具有>92.0%的对比率。

[0234] 光泽度水平也高得令人惊奇。与实例1和3相比,所有本发明实例都具有更高的光泽度。比较实例2显示出与实例4、6、7和10相当或稍高的光泽度,但这种较高的光泽度受到低不透明度的影响。由于希望在高水平上具有这两种特性,本发明的实例令人惊讶地提供了这两种属性。

[0235] 与比较实例1至3相比,本发明实例4至10给出了更高的相对于黑色的亮度 R_y 。更准确地说,可以看出,在这种特定的乳胶漆中,所有本发明实例均具有>86.0%的相对于黑色的亮度 R_y 。

[0236] 表13:乳胶漆11至19的测量数据

		11	12	13	14	15	16	17	18	19
		CO	CO	CO	IN	IN	IN	IN	IN	IN
<u>亮度/不透明度/光泽</u> <u>间隙 = 150 μm</u>										
R_y 白色	%	88.9	88.4	87.9	90.4	89.6	89.3	90.1	89.9	89.6
R_y 黑色	%	86.5	86.1	85.0	88.7	87.2	86.6	88.1	87.6	86.9
对比率	%	97.3	97.3	96.7	98.1	97.3	97.0	97.8	97.4	97.1
[0237] <u>粘度 ICI (D = 10000</u> <u>s^{-1})</u>	mPas	170	180	190	190	200	200	210	200	200
<u>粘度 (Paar Physica</u> <u>MCR 301 PP25, t =</u> <u>1 分钟)</u>										
D = 1 s^{-1}	mPas	59438	62514	64616	68390	64361	67028	69212	62057	66576
D = 5 s^{-1}	mPas	16299	17006	17071	19666	18559	19324	19816	18652	19554
D = 10 s^{-1}	mPas	9890	10306	10198	11886	11241	11638	11893	11315	11772
D = 40 s^{-1}	mPas	3874	4090	3941	4478	4309	4397	4426	4287	4386

[0238] 待比较的实例总是11、14和17,以及实例12、15和18,以及实例13、16和19。在涂料制剂中,实例11、14和17采用10% TiO_2 ,实例12、15和18采用8% TiO_2 ,并且实例13、16和19采用6% TiO_2 。 TiO_2 的缺失部分被根据本发明的重质天然碳酸钙替代。

[0239] 与比较实例11、12和13相比,本发明实例14和17以及15和18以及16和19给出了更高的不透明度(对比率)。

[0240] 与比较实例11、12和13相比,本发明实例14和17以及15和18以及16和19给出了更高的相对于黑色的亮度 R_y 。更准确地说,可以看出,在这些特定的乳胶漆中,所有发明实例均具有至少86.6%的相对于黑色的亮度 R_y 。

[0241] 表14:乳胶漆20至21的测量数据

[0242]	实例		20	21
	CO/IN		CO	IN
	亮度/不透明度/光泽 间隙 = 150 μm			
	Ry 白色	%	91.1	91.5
	Ry 黑色	%	86.0	86.7
	对比率	%	94.4	94.8
	85°光泽度	%	95	96
	粘度 ICI (D = 10000 s⁻¹)	mPas	220	210

[0243] 与比较实例20相比,本发明实例21给出了更高的不透明度(对比率)。

[0244] 光泽度水平也高得令人惊奇。更准确地说,与比较实例20相比,本发明实例21给出了更高的光泽度。

[0245] 与比较实例20相比,本发明实例21给出了更高的相对于黑色的亮度Ry。