



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0147281
(43) 공개일자 2016년12월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 11/18 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)
C08F 220/44 (2006.01) C08F 220/48 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C01F 11/183 (2013.01)
C08F 220/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7033655
- (22) 출원일자(국제) 2015년04월30일
심사청구일자 2016년11월30일
- (85) 번역문제출일자 2016년11월30일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2015/059605
- (87) 국제공개번호 WO 2015/166090
국제공개일자 2015년11월05일
- (30) 우선권주장
14166751.9 2014년04월30일
유럽특허청(EPO)(EP)
62/090,466 2014년12월11일 미국(US)

- (71) 출원인
움야 인터내셔널 아게
스위스 체하-4665 오프트링엔 바슬러슈트라체 42
코아텍스
프랑스 제나이 에프-69730 튀 앙페르 35
- (72) 발명자
마우러 마르크
프랑스 68128 빌라주-너프 튀 드 라 피라미드 8
자끄메 크리스띠앙
프랑스 69005 리옹 알레 앙리에뜨 24
스클집책 매튜
미국 45174 오하이오주 테라스 파크 미르틀 애비
뉴 716
- (74) 대리인
김진희, 김태홍

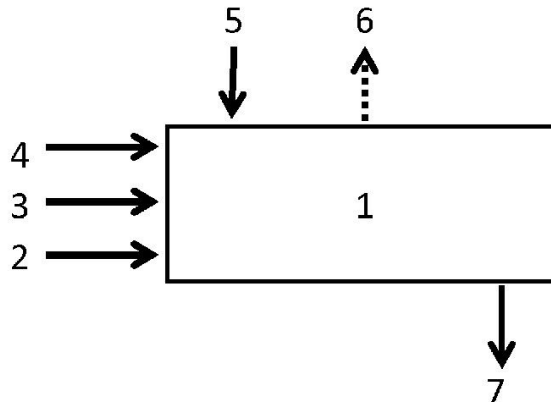
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 **침강 탄산칼슘의 제조**

(57) 요약

본 발명은 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액의 제조 방법에 관한 것으로, 물, 산화칼슘 함유 물질, 200 내지 6500 g/mol 범위의 분자량(M_w)을 갖는 1 이상의 수용성 중합체, 및 1 이상의 소화 첨가제를 혼합하여 석회유를 제조하고, 이어서, 석회유를 탄산화하여 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액을 형성한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 220/44 (2013.01)

C08F 220/48 (2013.01)

C01P 2004/51 (2013.01)

C01P 2006/12 (2013.01)

C01P 2006/22 (2013.01)

명세서

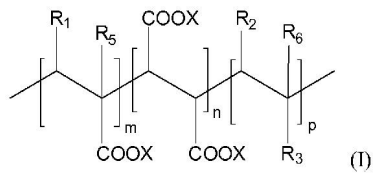
청구범위

청구항 1

침강 탄산칼슘의 수성 현탁액의 제조 방법으로서,

i) 산화칼슘 함유 물질을 제공하는 단계,

ii) 분자량(M_w)이 200 내지 6500 g/mol인 1 이상의 수용성 중합체를 제공하는 단계로서, 상기 1 이상의 중합체가 하기 식 (I)



[상기 식에서,

n , m , 및 p 는 정수이고 n , m , 또는 p 중 적어도 하나는 0보다 크고 $n+m+p$ 는 70 이하이며,

R_1 은 H 또는 CH_3 이고,

R_2 는 H 또는 CH_3 이며,

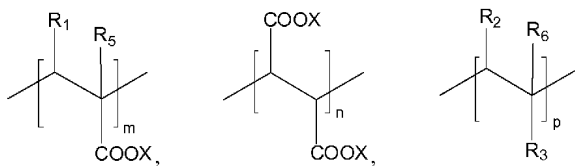
R_3 는 $-C(=O)-O-R_4$ 또는 $-C(=O)-NH-R_4$ 이고, 여기서, R_4 는 하나 이상의 술포네이트 기로 임의로 치환되는, C_1-C_{20} 알킬기, C_3-C_{20} 시클로알킬기 및/또는 C_6-C_{30} 아릴기이며, 시클로알킬기 및/또는 아릴기는 하나의 고리 또는 서로 연결된 몇개의 고리를 포함하고,

R_5 는 H 또는 CH_3 이며,

R_6 는 H 또는 CH_3 이고,

X 는 H 및/또는 M이며, 여기서, M은 Na, K, Li, Mg, 및/또는 Ca이다.]

의 화학 구조를 갖고,



구조 단위 $COOX$, $COOX$, R_3 가 무작위로, 규칙적으로 및/또는 블록으로 배열되는 단계:

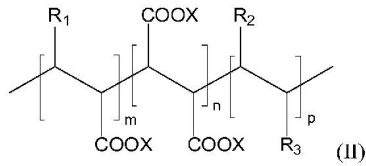
iii) 유기산, 유기산 염, 당 알콜, 단당류, 이당류, 다당류, 글루콘산염, 포스폰산염, 리그노술포산염, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 소화 첨가제(slaking additive)를 제공하는 단계,

iv) 물, 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질, 단계 ii)의 1 이상의 중합체, 및 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제를 혼합하여 석회유를 제조하는 단계로서, 산화칼슘 함유 물질과 물을 1:1 내지 1:12의 중량비로 혼합하는 단계, 및

v) 단계 iv)로부터 얻어지는 석회유를 탄산화하여 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액을 형성하는 단계를 포함하는 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 1 이상의 중합체가 하기 식 (II)



[상기 식에서,

n, m, 및 p는 정수이고 n, m, 또는 p 중 적어도 하나는 0보다 크고 n+m+p는 70 이하이며,

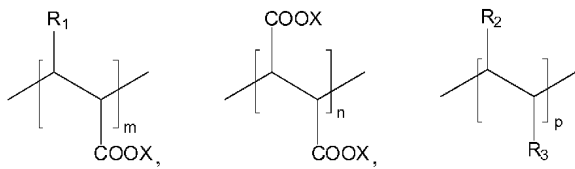
R₁은 H 또는 CH₃이고,

R₂는 H 또는 CH₃이며,

R₃는 -C(=O)-O-R₄ 또는 -C(=O)-NH-R₄이고, 여기서, R₄는 하나 이상의 술포네이트 기로 임의로 치환되는, C₁-C₂₀ 알킬기, C₃-C₂₀ 시클로알킬기 및/또는 C₆-C₃₀ 아릴기이며, 시클로알킬기 및/또는 아릴기는 하나의 고리 또는 서로 연결된 몇개의 고리를 포함하고,

X는 H 및/또는 M이며, 여기서, M은 Na, K, Li, Mg, 및/또는 Ca이다.]

의 화학 구조를 갖고,



구조 단위

되는 것인 제조 방법:

가 무작위로, 규칙적으로 및/또는 블록으로 배열

청구항 3

제1항에 있어서, R₁은 H이고 R₅는 H인 제조 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 iv)는

a1) 단계 ii)의 1 이상의 중합체 및 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제와 물을 혼합하는 단계, 및

a2) 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질을 단계 a1)의 혼합물에 첨가하는 단계

를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 iv)는

b1) 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질, 단계 ii)의 1 이상의 중합체, 및 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제를 혼합하는 단계, 및

b2) 단계 b1)의 혼합물에 물을 첨가하는 단계

를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 iv)에서, 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질, 단계 ii)의 1 이상의 중합체, 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제, 및 물을 동시에 혼합하는 것인 제조 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 iv)에서, 산화칼슘 함유 물질과 물을 1:1 내지 1:9, 바람직하게는 1:2.5 내지 1:6, 더 바람직하게는 1:3 내지 1:5의 중량비로 혼합하는 것인 제조 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 1 이상의 소화 첨가제는 시트르산나트륨, 시트르산칼륨, 시트르산칼슘, 시트르산마그네슘, 단당류, 이당류, 다당류, 수크로오스, 당 알콜, 메리톨, 시트르산, 소르비톨, 디에틸렌 트리아민 펜타아세트산의 나트륨염, 글루콘산염, 포스포산염, 주석산나트륨, 리그노술포산나트륨, 리그노술포산칼슘, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되고, 바람직하게는 소화 첨가제는 시트르산나트륨 및/또는 사카로오스인 제조 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 iv)의 석회유는 브룩필드 점도가 25℃에서 1~1000 mPa·s, 더 바람직하게는 25℃에서 5~800 mPa·s, 가장 바람직하게는 25℃에서 10~600 mPa·s인 제조 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 v)의 PCC 현탁액은 브룩필드 점도가 25℃에서 1000 mPa·s 이하, 더 바람직하게는 25℃에서 800 mPa·s 이하, 가장 바람직하게는 25℃에서 600 mPa·s 이하인 제조 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 얻어지는 침강 탄산칼슘의 현탁액은 고형분 함량이 현탁액의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이상, 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 더 바람직하게는 25 내지 45 중량%, 가장 바람직하게는 30 내지 40 중량%인 제조 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 1 이상의 소화 첨가제는, 산화칼슘 함유 물질의 총량을 기준으로, 0.01 내지 2 중량%의 양으로, 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%, 더 바람직하게는 0.06 내지 0.8 중량%, 가장 바람직하게는 0.07 내지 0.5 중량%의 양으로 첨가되는 것인 제조 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 혼합 단계 iv)에서 사용되는 물의 온도는, 0℃ 초과 내지 100℃ 미만, 바람직하게는 1℃ 내지 70℃, 더 바람직하게는 2℃ 내지 50℃, 더욱 더 바람직하게는 30℃ 내지 50℃, 가장 바람직하게는 35 내지 45℃의 범위로 조절되는 것인 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 v)에서 이용되는, 단계 iv)에서 얻어지는 석회유의 온도는, 20℃ 내지 60℃, 바람직하게는 30℃ 내지 50℃의 범위로 조절되는 것인 제조 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 석회유는 단계 iv) 후 단계 v) 전에 바람직하게는 100 내지 300 μm의 체 크기를 갖는 스크린으로 스크리닝되는 것인 제조 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 방법의 단계 i) 내지 v)를 포함하고 단계 v)로부터 얻어지는 수성 현탁액으로부터 침강 탄산칼슘을 분리하는 단계 vi)을 추가로 포함하는 침강 탄산칼슘의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 침강 탄산칼슘은 건조된 침강 탄산칼슘, 바람직하게는 침강 탄산칼슘의 건조 분말이고, 단계 vi)으로부터 얻어지는 분리된 침강 탄산칼슘을 건조시키는 단계 vii)을 추가로 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 18

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 얻을 수 있는 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액.

청구항 19

제16항 또는 제17항에 따른 방법으로 얻을 수 있는 침강 탄산칼슘.

청구항 20

제19항에 따른 침강 탄산칼슘을 포함하는 제품으로서, 바람직하게는 제품이 종이, 종이 제품, 잉크, 페인트, 코팅, 플라스틱, 중합체 조성물, 접착제, 건축 제품, 식품, 농산물, 화장품 또는 의약품이고, 더 바람직하게는 침강 탄산칼슘은 건조된 침강 탄산칼슘이고 제품은 플라스틱 또는 중합체 조성물인 제품.

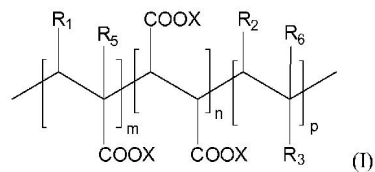
청구항 21

종이, 플라스틱, 중합체 조성물, 페인트, 코팅, 콘크리트, 화장품, 의약 및/또는 농업 분야에서의, 제18항에 따른 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액 및/또는 제19항에 따른 침강 탄산칼슘의 용도로서, 바람직하게는 건조된 침강 탄산칼슘, 바람직하게는 침강 탄산칼슘의 건조 분말이 플라스틱 및/또는 중합체 조성물에 사용되는 것인 용도.

청구항 22

침강 탄산칼슘의 수성 현탁액 제조 방법에서의 1 이상의 수용성 중합체 및 1 이상의 소화 첨가제의 조합물의 용도로서,

상기 수용성 중합체는, 분자량(M_w)이 200 내지 6500 g/mol이고, 하기 식 (I)



[상기 식에서,

n , m , 및 p 는 정수이고 n , m , 또는 p 중 적어도 하나는 0보다 크고 $n+m+p$ 는 70 이하이며,

R_1 은 H 또는 CH_3 이고,

R_2 는 H 또는 CH_3 이며,

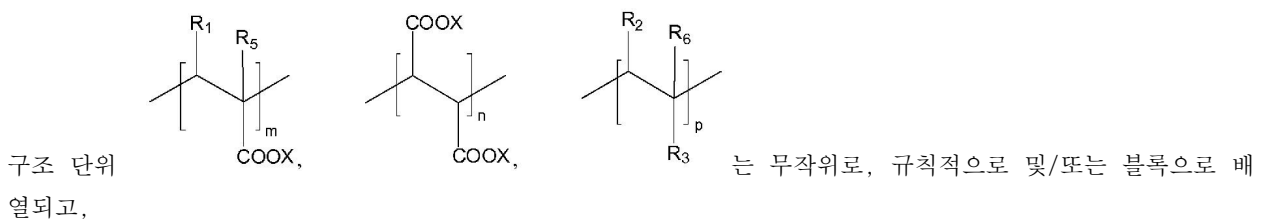
R_3 는 $-C(=O)-O-R_4$ 또는 $-C(=O)-NH-R_4$ 이고, 여기서, R_4 는 하나 이상의 술포네이트 기로 임의로 치환되는, C_1-C_{20} 알킬기, C_3-C_{20} 시클로알킬기 및/또는 C_6-C_{30} 아릴기이며, 시클로알킬기 및/또는 아릴기는 하나의 고리 또는 서로 연결된 몇개의 고리를 포함하고,

R_5 는 H 또는 CH_3 이며,

R_6 는 H 또는 CH_3 이고,

X는 H 및/또는 M이며, 여기서, M은 Na, K, Li, Mg, 및/또는 Ca이다.]

의 화학 구조를 가지며,



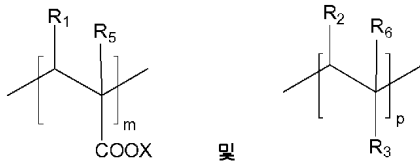
상기 소화 첨가제는, 유기산, 유기산 염, 당 알콜, 단당류, 이당류, 다당류, 글루콘산염, 포스폰산염, 리그노솔 폰산염, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 것인 용도.

청구항 23

제22항에 있어서, n 및 p는 0이고 R₁은 H이며 X는 Na이거나, 또는 m 및 p는 0이고 X는 Na이거나, 또는 n은 0이고 R₁ 및 R₂는 H이며 R₃는 -C(=O)-O-CH₂CH₃이고 X는 Na인 용도.

청구항 24

제22항 또는 제23항에 있어서,



구조 단위 의 몰비가 1:1 내지 100:1, 바람직하게는 1:10 내지 50:1인 용도.

청구항 25

제22항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서, 1 이상의 수용성 중합체는 다분산 지수가 3 이하, 바람직하게는 2.5 이하, 더 바람직하게는 2 이하인 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 침강 탄산칼슘의 제조 방법, 이 방법에 의해 얻어지는 침강 탄산칼슘, 상기 방법에서 이의 사용 및 중합체와 소화 첨가제(slaking additive)의 조합물의 사용에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄산칼슘은 종이, 페인트 및 플라스틱 공업에서 가장 통상적으로 사용되는 첨가제 중 하나이다. 자연 발생적인 중질 탄산칼슘(GCC)은 통상적으로 많은 분야에서 필러로서 사용되지만, 합성 제조되는 침강 탄산칼슘(PCC)은 그 모폴로지 및 입도와 관련하여 맞춤 제조될 수 있기 때문에 추가의 기능을 충족할 수 있다.

[0003] 생석회를 물로 소화시키는 단계 및 이어서 생성되는 수산화칼슘 현탁액에 이산화탄소를 통과시킴으로써 탄산칼슘을 침전시키는 단계를 포함하는 통상적으로 알려진 PCC 제조 공정은 고흡분 함량이 낮은 PCC 슬러리만을 생성한다. 따라서, 이들 공정은 예를 들어 PCC 슬러리의 선적을 위해 더 농축된 PCC 슬러리를 얻기 위해서 후속되는 업농축(up-concentration) 단계를 일반적으로 포함한다. 그러나, 이러한 추가의 업농축 단계는 에너지 소모적이고 비용 집약적이며 고가이면서 높은 유지 비용을 필요로 하는 원심분리기와 같은 장비를 필요로 한다. 또한, 원심분리기를 이용하는 예컨대 기계적 탈수 공정은 균질 편상각면체 PCC의 경우 PCC의 구조를 파괴할 수 있다.

[0004] WO 2011/121065 A1호는 수산화스트론튬의 존재하에 수산화칼슘의 현탁액을 탄산화함으로써 수성 PCC 현탁액 시드를 제조하는 단계를 특히 포함하는 PCC 제조 방법을 개시한다. 반응 용기로 탄산칼슘 슬러리를 첨가하는 속도가 특정 전기 전도도가 반응 용기 내에서 유지되도록 하는 속도인 PCC 제조 방법이 EP 2 537 900 A1호에 개시되어 있다.

[0005] US 2011/035560 A1호는, PCC의 탄산화 시간을 감소시키는, 빗형 중합체의 사용을 수반하는 PCC 제조 방법을 개시한다. 굵은 석회를 분쇄하기 위한 분쇄제가 EP 0 313 483 A1호에 개시되어 있다. EP 2 447 213 A1호는 석회를 염화암모늄 수용액으로 소화하는 단계를 수반하는 고순도 PCC의 제조에 관한 것이다.

[0006] WO 2013/142473 A1호는 생석회를 소화하여 소화된 석회를 얻는 단계 및 소화된 석회를 진탕하지 않고 열교환기에서 예비 냉각 없이 임의의 첨가제 없이 이산화탄소 가스로 탄산화하여 PCC를 생성하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다. 첨가제를 포함하는 PCC 제조 방법은 US 특허 6294143호, 5232678호, 및 5558850호에 개시되어 있다. 음이온성 기를 갖는 중합체로 석회를 소화함으로써 소화된 석회를 생성하는 방법은 JP 2008/074629 A호에

개시되어 있다. EP 0 844 213 A1호는 분산제의 사용을 수반하는 알칼리 토류 금속 화합물의 침전물의 제조 방법을 개시한다.

[0007] WO 2010/018432 A1호는 저충전 아크릴레이트 및/또는 말레이네이트-함유 중합체를 실현하는 침강 탄산칼슘의 제조 방법을 개시한다. 탄산화의 완료 전에 수산화칼슘의 현탁액에 폴리아크릴레이트를 첨가하는 단계를 수반하는 판상 침강 탄산칼슘의 제조 방법은 WO 2005/000742 A1호에 개시되어 있다. WO 2004/106236 A1호는 탄산화의 완료 전에 수산화칼슘의 현탁액에 건조 축합된 인산염 첨가제를 첨가하는 단계를 수반하는 판상 침강 탄산칼슘의 제조 방법에 관한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 이상을 고려하여, 침강 탄산칼슘을 제공하는 방법, 특히 추가의 업농축 단계 없이 고흡분 함량이 높은 PCC 슬러리를 직접 제조할 수 있는 방법이 계속해서 필요하다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 허용가능한 점도에서 고흡분 함량이 높은 PCC 슬러리를 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 또한, 상기 방법은 임의의 기계적 또는 열적 업농축 단계를 필요로 하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 상기 방법은 탄산화 단계의 속도론(kinetics)에 부정적으로 영향을 주지 않고/않거나 PCC의 결정학적 구조를 손상하지 않는 것이 바람직하다.

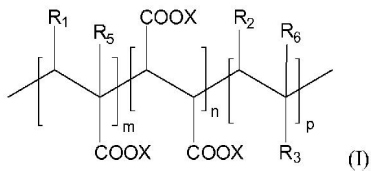
과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적 및 다른 목적은 본원에서 독립 청구항들에 정의된 바와 같은 발명 대상에 의해 해결된다.

[0011] 본 발명의 한 양태에 따르면,

[0012] i) 산화칼슘 함유 물질을 제공하는 단계,

[0013] ii) 분자량(M_w)이 200 내지 6500 g/mol인 1 이상의 수용성 중합체를 제공하는 단계로서, 상기 1 이상의 중합체가 하기 식 (I)



[0014] [상기 식에서,

[0016] n, m, 및 p는 정수이고 n, m, 또는 p 중 적어도 하나는 0보다 크고 n+m+p는 70 이하이며,

[0017] R₁은 H 또는 CH₃이고,

[0018] R₂는 H 또는 CH₃이며,

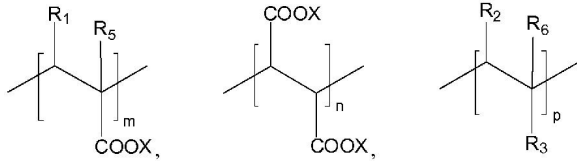
[0019] R₃는 -C(=O)-O-R₄ 또는 -C(=O)-NH-R₄(여기서, R₄는, 하나 이상의 술포네이트 기로 임의로 치환되는, C₁-C₂₀ 알킬기, C₃-C₂₀ 시클로알킬기 및/또는 C₆-C₃₀ 아릴기이고, 시클로알킬기 및/또는 아릴기는 하나의 고리 또는 서로 연결된 몇개의 고리를 포함함)이고,

[0020] R₅는 H 또는 CH₃이며,

[0021] R₆는 H 또는 CH₃이고,

[0022] X는 H 및/또는 M(여기서, M은 Na, K, Li, Mg, 및/또는 Ca임)이다.]

[0023] 의 화학 구조를 갖고,



[0024] 구조 단위 COOX , COOX , R_3 가 무작위로, 규칙적으로 및/또는 블록으로 배열되는 단계:

[0025] iii) 유기산, 유기산 염, 당 알콜, 단당류, 이당류, 다당류, 글루콘산염, 포스폰산염, 리그노술폰산염, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 소화 첨가제(slaking additive)를 제공하는 단계,

[0026] iv) 물, 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질, 단계 ii)의 1 이상의 중합체, 및 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제를 혼합하여 석회유를 제조하는 단계로서, 산화칼슘 함유 물질과 물을 1:1 내지 1:12의 중량비로 혼합하는 단계, 및

[0027] v) 단계 iv)로부터 얻어지는 석회유를 탄산화하여 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액을 형성하는 단계

[0028] 를 포함하는 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액의 제조 방법이 제공된다.

[0029] 다른 양태에 따르면, 본 발명은 본 발명에 따른 방법의 단계 i) 내지 v)를 포함하고 단계 v)로부터 얻어지는 수성 현탁액으로부터 침강 탄산칼슘을 분리하는 단계 vi)을 추가로 포함하는 침강 탄산칼슘의 제조 방법을 제공한다.

[0030] 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 본 발명에 따른 방법의 단계 i) 내지 v)에 의하여 얻을 수 있는 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액을 제공한다.

[0031] 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 본 발명에 따른 방법의 단계 i) 내지 vi)에 의하여 얻을 수 있는 침강 탄산칼슘을 제공한다.

[0032] 또 다른 양태에 따르면, 본 발명에 따른 침강 탄산칼슘을 포함하는 제품이 제공되며, 바람직하게는 상기 제품은 종이, 종이 제품, 잉크, 페인트, 코팅, 플라스틱, 중합체 조성물, 접착제, 건축 제품, 식품, 농산물, 화장품 또는 의약품이다.

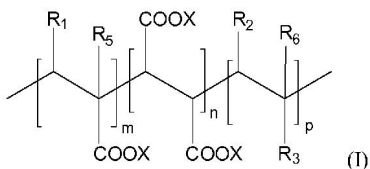
[0033] 또 다른 양태에 따르면, 본 발명에 따른 건조된 침강 탄산칼슘을 포함하는 제품이 제공되며, 상기 제품은 플라스틱 또는 중합체 조성물이다.

[0034] 또 다른 양태에 따르면, 종이, 플라스틱, 중합체 조성물, 페인트, 코팅, 콘크리트, 화장품, 의약 및/또는 농업 분야에서의, 본 발명에 따른 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액 및/또는 본 발명에 따른 침강 탄산칼슘의 용도가 제공된다.

[0035] 또 다른 양태에 따르면, 플라스틱 및/또는 중합체 조성물에서의 본 발명에 따른 침강 탄산칼슘, 바람직하게는 침강 탄산칼슘의 건조된 분말의 용도가 제공된다.

[0036] 또 다른 양태에 따르면, 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액 제조 방법에서의 1 이상의 수용성 중합체 및 1 이상의 소화첨가제의 조합물의 용도가 제공되며,

[0037] 상기 수용성 중합체는, 분자량(M_w)이 200 내지 6500 g/mol이고, 하기 식 (I)



[0038] [상기 식에서,

[0040] n, m, 및 p는 정수이고 n, m, 또는 p 중 적어도 하나는 0보다 크고 n+m+p는 70 이하이며,

[0041] R_1 은 H 또는 CH_3 이고,

[0042] R_2 는 H 또는 CH_3 이며,

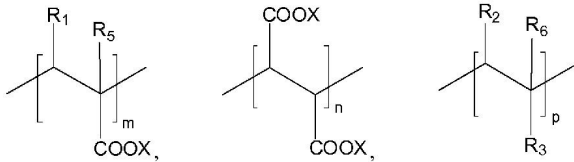
[0043] R₃는 -C(=O)-O-R₄ 또는 -C(=O)-NH-R₄(여기서, R₄는, 하나 이상의 술포네이트 기로 임의로 치환되는, C₁-C₂₀ 알킬기, C₃-C₂₀ 시클로알킬기 및/또는 C₆-C₃₀ 아릴기이고, 시클로알킬기 및/또는 아릴기는 하나의 고리 또는 서로 연결된 몇개의 고리를 포함함)이고,

[0044] R₅는 H 또는 CH₃이며,

[0045] R₆는 H 또는 CH₃이고,

[0046] X는 H 및/또는 M(여기서, M은 Na, K, Li, Mg, 및/또는 Ca임)이다.]

[0047] 의 화학 구조를 가지며,

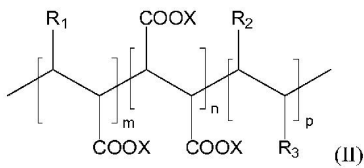


[0048] 구조 단위 COOX , COOX , R_3 는 무작위로, 규칙적으로 및/또는 블록으로 배열되고,

[0049] 상기 소화 첨가제는, 유기산, 유기산 염, 당 알콜, 단당류, 이당류, 다당류, 글루콘산염, 포스폰산염, 리그노솔폰산염, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다.

[0050] 본 발명의 유리한 실시양태는 상응하는 종속 청구항들에 정의된다.

[0051] 한 실시양태에 따르면, 1 이상의 중합체는 하기 식 (II)



[0052]

[0053] [상기 식에서,

[0054] n, m, 및 p는 정수이고 n, m, 또는 p 중 적어도 하나는 0보다 크고 n+m+p는 70 이하이며,

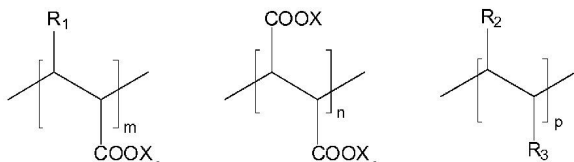
[0055] R₁은 H 또는 CH₃이고,

[0056] R₂는 H 또는 CH₃이며,

[0057] R₃는 -C(=O)-O-R₄ 또는 -C(=O)-NH-R₄(여기서, R₄는, 하나 이상의 술포네이트 기로 임의로 치환되는, C₁-C₂₀ 알킬기, C₃-C₂₀ 시클로알킬기 및/또는 C₆-C₃₀ 아릴기이고, 시클로알킬기 및/또는 아릴기는 하나의 고리 또는 서로 연결된 몇개의 고리를 포함함)이고,

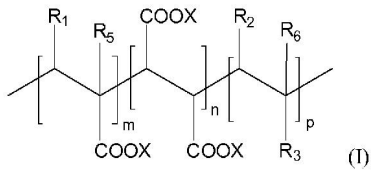
[0058] X는 H 및/또는 M(여기서, M은 Na, K, Li, Mg, 및/또는 Ca임)이다.]

[0059] 의 화학 구조를 갖고,



[0060] 구조 단위 COOX , COOX , R_3 는 무작위로, 규칙적으로 및/또는 블록으로 배열된다.

[0061] 다른 실시양태에 따르면, 1 이상의 중합체는 하기 식 (I)



[0062]

[0063] [상기 식에서,

[0064] n, m, 및 p는 정수이고 n, m, 또는 p 중 적어도 하나는 0보다 크고 n+m+p는 70 이하이며,

[0065] R₁은 H이고,

[0066] R₂는 H 또는 CH₃이며,

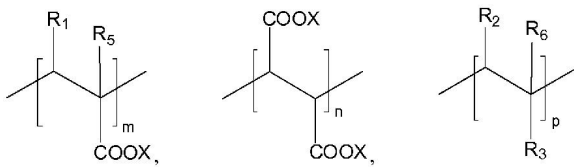
[0067] R₃는 -C(=O)-O-R₄ 또는 -C(=O)-NH-R₄(여기서, R₄는, 하나 이상의 술포네이트 기로 임의로 치환되는, C₁-C₂₀ 알킬기, C₃-C₂₀ 시클로알킬기 및/또는 C₆-C₃₀ 아릴기이고, 시클로알킬기 및/또는 아릴기는 하나의 고리 또는 서로 연결된 몇개의 고리를 포함함)이고,

[0068] R₅는 H이며,

[0069] R₆는 H 또는 CH₃이고,

[0070] X는 H 및/또는 M(여기서, M은 Na, K, Li, Mg, 및/또는 Ca임)이다.]

[0071] 의 화학 구조를 갖고,



[0072]

구조 단위 는 무작위로, 규칙적으로 및/또는 블록으로 배열된다.

[0073] 한 실시양태에 따르면, 단계 iv)는, a1) 단계 ii)의 1 이상의 중합체 및 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제와 물을 혼합하는 단계, 및 a2) 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질을 단계 a1)의 혼합물에 첨가하는 단계를 포함한다. 다른 실시양태에 따르면, 단계 iv)는, b1) 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질, 단계 ii)의 1 이상의 중합체, 및 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제를 혼합하는 단계, 및 b2) 단계 b1)의 혼합물에 물을 첨가하는 단계를 포함한다.

[0074] 본 발명의 다른 한 실시양태에 따르면, 단계 iv)에서, 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질, 단계 ii)의 1 이상의 중합체, 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제, 및 물은 동시에 혼합된다. 본 발명 방법의 다른 실시양태에 따르면, 단계 iv)에서, 산화칼슘 함유 물질 및 물은 1:1 내지 1:9, 바람직하게는 1:2.5 내지 1:6, 더 바람직하게는 1:3 내지 1:5의 중량비로 혼합된다.

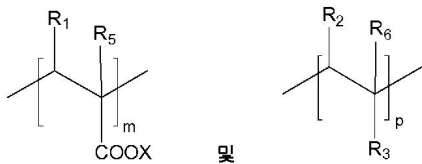
[0075] 한 실시양태에 따르면, 1 이상의 소화 첨가제는, 시트르산나트륨, 시트르산칼륨, 시트르산칼슘, 시트르산마그네슘, 단당류, 이당류, 다당류, 수크로오스, 당 알콜, 메리톨, 시트르산, 소르비톨, 디에틸렌 트리아민 펜타아세트산의 나트륨염, 글루콘산염, 포스폰산염, 주석산나트륨, 리그노술포산나트륨, 리그노술포산칼슘, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되고, 바람직하게는 소화 첨가제는 시트르산나트륨 및/또는 사카로오스이다. 다른 실시양태에 따르면, 단계 iv)의 석회유는 브룩필드 점도가 25℃에서 1~1000 mPa·s, 더 바람직하게는 25℃에서 5~800 mPa·s, 가장 바람직하게는 25℃에서 10~600 mPa·s이다.

[0076] 다른 한 실시양태에 따르면, 단계 v)의 PCC 현탁액은 브룩필드 점도가, 25℃에서 1000 mPa·s 이하, 더 바람직하게는 25℃에서 800 mPa·s 이하, 가장 바람직하게는 25℃에서 600 mPa·s 이하이다. 다른 실시양태에 따르면, 얻어지는 침강 탄산칼슘의 현탁액은 고형분 함량이 현탁액의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이상, 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 더 바람직하게는 25 내지 45 중량%, 가장 바람직하게는 30 내지 40 중량%이다.

[0077] 한 실시양태에 따르면, 소화 첨가제는, 산화칼슘 함유 물질의 총량을 기준으로, 0.01 내지 2 중량%의 양으로, 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%, 더 바람직하게는 0.06 내지 0.8 중량%, 가장 바람직하게는 0.07 내지 0.5 중량%의 양으로 첨가된다. 다른 실시양태에 따르면, 혼합 단계 iv)에서 사용되는 물의 온도는, 0°C 초과 내지 100°C 미만, 바람직하게는 1°C 내지 70°C, 더 바람직하게는 2°C 내지 50°C, 더욱 더 바람직하게는 30°C 내지 50°C, 가장 바람직하게는 35 내지 45°C의 범위로 조절된다. 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 v)에서 이용되는, 단계 iv)에서 얻어지는 석회유의 온도는, 20°C 내지 60°C, 바람직하게는 30°C 내지 50°C의 범위로 조절된다. 또 다른 실시양태에 따르면, 석회유는 단계 iv) 후 단계 v) 전에 바람직하게는 100 내지 300 μm의 체 크기를 갖는 스크린으로 스크리닝된다.

[0078] 한 실시양태에 따르면, 침강 탄산칼슘은 건조된 침강 탄산칼슘, 바람직하게는 침강 탄산칼슘의 건조 분말이고, 본 방법은 단계 vi)으로부터 얻어지는 분리된 침강 탄산칼슘을 건조시키는 단계 vii)을 추가로 포함한다.

[0079] 한 실시양태에 따르면, 식 (I)에서 n 및 p는 0이고 R₁은 H이며 X는 Na이거나; 또는 m 및 p는 0이고 X는 Na이거나; 또는 n은 0이고 R₁ 및 R₂는 H이며 R₃는 -C(=O)-O-CH₂CH₃이고 X는 Na이다. 다른 실시양태에 따르면, 식 (I)에



서 구조 단위 의 몰비는 1:1 내지 100:1, 바람직하게는 1:10 내지 50:1이다. 또 다른 실시양태에 따르면, 1 이상의 수용성 중합체는 다분산 지수가 3 이하, 바람직하게는 2.5 이하, 더 바람직하게는 2 이하이다.

[0080] 본 발명의 목적에서 이하의 용어는 이하의 의미를 갖는 것으로 이해되어야 한다:

[0081] 본 발명의 의미에서 "산화칼슘 함유 물질"은 산화칼슘 함유 물질의 총 중량을 기준으로 적어도 50 중량%, 바람직하게는 75 중량%, 더 바람직하게는 90 중량%, 가장 바람직하게는 95 중량%의 산화칼슘 함량을 갖는 광물 또는 합성 물질일 수 있다. 본 발명의 목적에서, "광물질"은 분명한 무기 화학 조성 및 특징적인 결정 및/또는 비결정 구조를 갖는 고체 물질이다.

[0082] 본 발명의 의미에서 "중질 탄산칼슘"(GCC)은, 석회석, 대리석 또는 백악과 같은 천연 공급원으로부터 얻어지고, 예를 들어 사이클론 또는 분류기에 의하여, 분쇄(grinding), 선별(screening) 및/또는 분별(fractionation)과 같은 습식 및/또는 건식 처리를 통해 가공되는 탄산칼슘이다.

[0083] 본 명세서 전체를 통해, 침강 탄산칼슘 및 다른 입자상 물질의 "입도"는 그 입도 분포에 의해 개시된다. d_x 값은 입자의 x 중량%가 d_x보다 작은 직경을 갖는 기준 직경을 나타낸다. 이것은 d₂₀ 값은 전체 입자의 20 중량%가 더 작은 입도이고 d₉₈ 값은 전체 입자의 98 중량%가 더 작은 입도임을 의미한다. d₉₈ 값은 또한 "튿 커트"로서 지칭되기도 한다. 그래서, d₅₀ 값은 중량 메디안 입도로서, 즉 전체 입자의 50 중량%가 이 입도보다 크거나 작다. 본 발명의 목적에서 입도는 달리 명시하지 않는 한 중량 메디안 입도(d₅₀)로서 표시된다. 중량 메디안 입도(d₅₀) 값 또는 튿 커트 입도(d₅₀) 값을 측정하기 위하여 미국 Micromeritics사의 Sedigraph 5100 또는 5120 장치 이용될 수 있다.

[0084] 본 발명의 의미에서 "침강 탄산칼슘"(PCC)은 일반적으로 수성 환경에서 이산화탄소와 수산화칼슘(소석회)의 반응 후 침전에 의해 또는 수중에서 칼슘 및 카르보네이트 공급원의 침전에 의해 얻어지는 합성 물질이다. 추가로, 침강 탄산칼슘은 또한 예컨대 수성 환경에서 칼슘 및 카르보네이트 염, 염화칼슘 및 탄산나트륨을 도입한 생성물일 수 있다. PCC는 바테라이트, 방해석 또는 아라고나이트일 수 있다. PCC는 예컨대 EP 2 447 213 A1호, EP 2,524,898 A1호, EP 2 371 766 A1호, 또는 비공개 유럽 특허 출원 12 164 041.1호에 개시되어 있다.

[0085] 본 발명의 목적에서, 액체 조성물의 "고형분 함량"은 용매 또는 물이 전부 증발된 후 잔존하는 물질의 양의 측정이다.

[0086] 본 문헌 전체를 통해, 중합체의 "분산 지수"는 중합체의 분자량 분포의 넓기(broadness)의 측정이다. 중합체의 분산 지수(PDI)는 중량 평균 분자량(M_w)을 수 평균 분자량(M_n)으로 나눈으로써, 즉 PDI = M_w/M_n에 의해 구한다. 중량 평균 분자량(M_w) 및 수 평균 분자량(M_n)은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 구할 수 있다.

- [0087] 본 발명의 의미에서 탄산칼슘의 "비 BET 표면적(SSA)"은 침강 탄산칼슘의 표면적을 PCC 입자의 질량으로 나눈 것으로서 정의된다. 본원에서 사용될 때, 비표면적은 BET 등온선(ISO 9277:1995)을 이용하여 흡착에 의해 측정되며 m^2/g 으로 표시된다.
- [0088] 본 발명의 의미에서, "pH가 12이고 온도가 95°C인 수성 현탁액 중에서 안정한"은 중합체가 pH가 12이고 온도가 95°C인 수성 현탁액에 첨가될 때 그 물리적 특성 및 화학적 구조를 유지함을 의미한다. 예를 들어, 중합체는 상기 조건에서 그 분산 품질을 유지하고 해중합 또는 분해되지 않는다.
- [0089] 본 발명의 목적에서, 용어 "점도" 또는 "브룩필드 점도"는 브룩필드 점도를 의미한다. 이 목적에서 브룩필드 점도는 적절한 스피ن들을 사용하여 100 rpm에서 25°C ± 1°C에서 브룩필드(RVT형) 점도계에 의해 측정되며 mPa · s로 표시된다.
- [0090] 본 출원의 목적에서, "수불용성" 물질은, 탈이온수와 혼합되고 20°C에서 0.2 μm 공극 크기를 갖는 필터로 여과되어 여과액을 회수할 때 95~100°C에서 상기 여액 100 g의 증발 후 0.1 g 이하의 회수된 고체 물질을 제공하는 물질로서 정의된다. "수용성" 물질은 95~100°C에서 상기 여액 100 g의 증발 후 0.1 g 초과 회수된 고체 물질의 회수를 유도하는 물질로서 정의된다.
- [0091] 본 발명의 의미에서 "현탁액" 또는 "슬러리"는 불용성 고형분 및 물을 포함하며 임의로 추가의 첨가제를 포함하고 통상적으로 다량의 고형분을 함유하므로 이것이 형성되는 액체보다 더 점성이고 더 고밀도일 수 있다.
- [0092] 달리 명시하지 않는 한, 용어 "건조"는 120°C에서 얻어진 "건조된" 물질의 일정 중량이 도달되도록 건조시킬 물질로부터 적어도 일부의 물을 제거하는 과정을 의미한다. 또한, "건조된" 물질은 달리 명시하지 않는 한 건조된 물질의 총 중량을 기준으로 1.0 중량% 이하, 바람직하게는 0.5 중량% 이하, 더 바람직하게는 0.2 중량% 이하, 가장 바람직하게는 0.03~0.07 중량%인 총 수분 함량에 의해 추가 정의될 수 있다.
- [0093] 물질의 "총 수분 함량"이란 220°C로 가열시 샘플로부터 탈착될 수 있는 수분(즉, 물)의 백분율을 의미한다.
- [0094] 본 명세서 및 청구범위에서 "포함하는"이란 용어가 사용되는 경우, 이것은 다른 요소를 제외하지 않는다. 본 발명의 목적에서, 용어 "이루어지는"은 용어 "포함하는"의 바람직한 실시양태인 것으로 간주된다. 이하에서 균이 적어도 일정 수의 실시양태를 포함하는 것으로 정의되는 경우, 이것은 바람직하게는 이들 실시양태만으로 이루어지는 균을 개시하는 것으로 이해될 수 있다.
- [0095] 단수 명사를 언급할 때 정관사 또는 부정관사가 사용되는 경우, 이것은 특별히 달리 언급하지 않는 한 복수의 명사를 포함한다.
- [0096] "얻을 수 있는" 또는 "정의할 수 있는" 및 "얻어지는" 또는 "정의되는"과 같은 용어는 상호대체적으로 사용된다. 이것은 예컨대 문맥이 명확히 달리 지시하지 않는다면 바람직한 실시양태로서 용어 "얻어지는" 또는 "정의되는"에 의하여 항상 한정된 이해가 포함될지라도 용어 "얻어지는"은 예를 들어 한 실시양태가 예컨대 용어 "얻어지는"에 이어지는 단계들의 순서에 의하여 얻어져야 한다는 것을 지시하는 의미가 아님을 의미한다.
- [0097] 본 발명의 침강 탄산칼슘 수성 현탁액의 제조 방법은 (i) 산화칼슘 함유 물질을 제공하는 단계, (ii) 1 이상의 수용성 중합체를 제공하는 단계, (iii) 1 이상의 소화 첨가제를 제공하는 단계, (iv) 물, 단계 (i)의 산화칼슘 함유 물질, 단계 (ii)의 1 이상의 중합체, 및 단계 (iii)의 1 이상의 소화 첨가제를 혼합하여 석회유를 제조하는 단계, 및 (v) 단계 (iv)로부터 얻어지는 석회유를 탄산화하여 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액을 형성하는 단계를 포함한다. 1 이상의 중합체는 분자량(M_w)이 200 내지 6500 g/mol이고, 식 (I)의 화학 구조를 가진다. 1 이상의 소화 첨가제는 유기산, 유기산 염, 당 알콜, 단당류, 이당류, 다당류, 글루콘산염, 포스폰산염, 리그노솔폰산염, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다. 공정 단계 (iv)에서, 산화칼슘 함유 물질과 물은 1:1 내지 1:12의 중량비로 혼합된다.
- [0098] 이하에서는 본 발명 공정의 상세 및 바람직한 실시양태를 더 상세히 개시한다. 이들 기술적 상세 및 실시양태는 본 발명의 이용 및 본 발명 생성물과 그 용도에도 적용된다는 것을 이해하여야 한다.
- [0099] 공정 단계 i)
- [0100] 본 발명 방법의 단계 i)에서는, 산화칼슘 함유 물질이 제공된다.
- [0101] 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질은 탄산칼슘 함유 물질을 하소하여 얻어질 수 있다. 하소는 열분해를 일으켜 산화칼슘 및 기체상 이산화탄소를 형성하기 위해 탄산칼슘 함유 물질에 적용하는 열처리 공정이다. 이러한 하소 공

정에 사용될 수 있는 탄산칼슘 함유 물질은 침강 탄산칼슘; 대리석, 석회석 및 백악과 같은 천연 탄산칼슘 광물, 백운석과 같이 탄산칼슘을 포함하는 혼합 알칼리 토류 탄산염 광물, 또는 다른 공급원으로부터의 탄산칼슘 농후 분획을 포함하는 군에서 선택되는 것들이다. 탄산칼슘을 함유하는 폐물질에 하소 공정을 실시하여 산화칼슘 함유 물질을 얻는 것도 가능하다.

[0102] 탄산칼슘은 약 1000℃에서 (통상 생석회라고 알려진) 산화칼슘으로 분해된다. 하소 단계는 당업자에게 잘 알려진 조건에서 장비를 이용하여 실시할 수 있다. 일반적으로, 하소는 고로, 로터리 킬른, 멀티플 하스 조각로, 및 유동상 반응기를 포함하는 여러 디자인의 노 또는 반응기(때때로 킬른이라 일컬어짐)에서 실시할 수 있다.

[0103] 하소 반응의 끝은 예를 들어 X-선 회절에 의해 예컨대 밀도 변화, 잔존 탄산염 함량을 모니터링하거나 또는 통상의 방법에 의해 소화 반응성을 모니터링함으로써 결정될 수 있다.

[0104] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질은, 바람직하게는 침강 탄산칼슘, 대리석, 석회석 및 백악과 같은 천연 탄산칼슘 광물, 백운석과 같은 탄산칼슘을 포함하는 혼합 알칼리 토류 탄산염 광물, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 탄산칼슘 함유 물질을 하소함으로써 얻어진다.

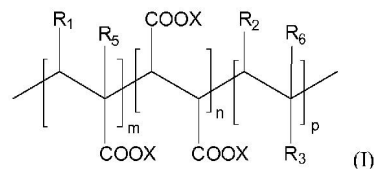
[0105] 효율의 이유에서, 바람직하게는, 산화칼슘 함유 물질의 최소 산화칼슘 함량은 산화칼슘 함유 물질의 총 중량을 기준으로 75 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상, 가장 바람직하게는 95 중량%이다. 한 실시양태에 따르면, 산화칼슘 함유 물질은 산화칼슘으로 이루어진다.

[0106] 산화칼슘 함유 물질은 단 1종의 산화칼슘 함유 물질로 이루어질 수 있다. 이와는 다르게, 산화칼슘 함유 물질은 2종 이상의 산화칼슘 함유 물질의 혼합물로 이루어질 수 있다.

[0107] 산화칼슘 함유 물질은 그 원래 형태로, 즉 원료로서, 예를 들어 더 작거나 더 큰 덩어리의 형태로 본 발명 공정에 사용될 수 있다. 이와는 다르게, 산화칼슘 함유 물질은 사용 전에 분쇄될 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 탄산칼슘 함유 물질은 중량 메디안 입도(d_{50})가 0.1~1000 μm , 바람직하게는 1~500 μm 인 입자의 형태로 존재한다.

[0108] 공정 단계 ii)

[0109] 본 발명 방법의 단계 ii)에서, 분자량(M_w)이 200 내지 6500 g/mol이고, 하기 식 (I)



[0110]

[0111] [상기 식에서,

[0112] n, m, 및 p는 정수이고 n, m, 또는 p 중 적어도 하나는 0보다 크고 n+m+p는 70 이하이며,

[0113] R₁은 H 또는 CH₃이고,

[0114] R₂는 H 또는 CH₃이며,

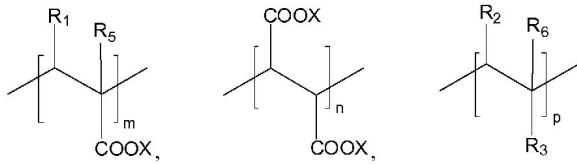
[0115] R₃는 -C(=O)-O-R₄ 또는 -C(=O)-NH-R₄(여기서, R₄는, 하나 이상의 술포네이트 기로 임의로 치환되는, C₁-C₂₀ 알킬기, C₃-C₂₀ 시클로알킬기 및/또는 C₆-C₃₀ 아릴기이고, 시클로알킬기 및/또는 아릴기는 하나의 고리 또는 서로 연결된 몇개의 고리를 포함함)이고,

[0116] R₅는 H 또는 CH₃이며,

[0117] R₆는 H 또는 CH₃이고,

[0118] X는 H 및/또는 M(여기서, M은 Na, K, Li, Mg, 및/또는 Ca임)이다.]

[0119] 의 화학 구조를 가지며,



[0120] 구조 단위 COOX , COOX , R_3 가 무작위로, 규칙적으로 및/또는 블록으로 배열되는 1 이상의 수용성 중합체가 제공된다.

[0121] 한 실시양태에 따르면, 알킬기는 C_1 - C_{15} 알킬기, 바람직하게는 C_1 - C_{10} 알킬기, 더 바람직하게는 C_1 - C_6 알킬기, 가장 바람직하게는 C_1 - C_4 알킬기이다. 적합한 알킬기의 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec.-부틸, tert.-부틸, 이소부틸, n-펜틸, n-헥실, 헵틸, 또는 옥틸이다.

[0122] 한 실시양태에 따르면, 시클로알킬기는 C_3 내지 C_{15} 시클로알킬기, 바람직하게는 C_3 내지 C_{10} 시클로알킬기, 더 바람직하게는 C_3 내지 C_6 시클로알킬기이다. 적합한 시클로알킬기의 예는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 또는 시클로옥틸이다. 시클로알킬기는 단 하나의 고리 또는 예컨대 단일 결합 또는 하나 이상의 알킬기에 의해 서로 연결된 몇개의 고리를 포함할 수 있다. 고리는 선형 또는 분지형으로 연결될 수 있다. 몇개의 고리를 포함하는 시클로알킬기의 예는 디시클로헥실 또는 트리시클로헥실이다.

[0123] 한 실시양태에 따르면, 아릴기는 C_6 내지 C_{20} 아릴기, 바람직하게는 C_6 내지 C_{15} 아릴기, 더 바람직하게는 C_6 내지 C_{10} 아릴기이다. 적합한 아릴기의 예는 페닐, 나프틸, 안트라세닐, 아줄레닐, 또는 시클로펜타디에닐이다. 아릴기는 단 하나의 고리 또는 예컨대 단일 결합 또는 하나 이상의 알킬기에 의해 서로 연결된 몇개의 고리를 포함할 수 있다. 고리는 선형 또는 분지형으로 연결될 수 있다. 바람직하게는, R_4 는 하나 이상의 알킬, 예컨대 메틸, 에틸 또는 부틸 기에 의해 임의로 치환된, 1개 또는 서로 연결된 수개의 페닐기이다. R_4 는 바람직하게는 트리스티릴페닐 또는 디스티릴페닐 기이다.

[0124] 본 발명의 임의의 실시양태에 따르면, C_1 내지 C_{20} 알킬기, C_3 내지 C_{20} 시클로알킬기 및/또는 C_6 내지 C_{30} 아릴기는 하나 이상의 술포네이트기로 치환된다. 술포네이트기는 양성자화된 또는 탈양성자화된 형태로 존재할 수 있다.

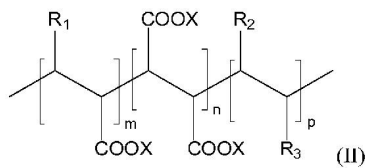
[0125] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, R_4 는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 이소부틸, 펜틸, 또는 헥실이다. 바람직하게는, R_4 는 하나 이상의 술포네이트기로 임의로 치환되는 메틸, 에틸 또는 tert-부틸이다.

[0126] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, R_1 은 H이다. 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, R_2 는 H이다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, R_1 및 R_2 는 H이다.

[0127] 한 실시양태에 따르면, X는 Na이다. 이 실시양태에 따르면, 중합체의 100 몰%가 Na로 중화된다. 다른 실시양태에 따르면, X는 H 및 Na이다. 이 실시양태에 따르면, 중합체는 Na로 부분 중화된다. 예를 들어, 중합체의 10~90 몰%, 바람직하게는 20~80 몰%가 Na로 중화될 수 있다.

[0128] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, R_5 는 H이다. 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, R_6 는 H이다. 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, R_5 및 R_6 는 H이다.

[0129] 한 실시양태에 따르면, 1 이상의 중합체는 하기 식 (II)



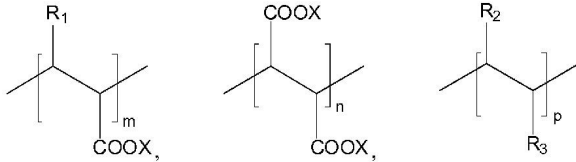
[0130] [상기 식에서,
 [0131] n, m, 및 p는 정수이고 n, m, 또는 p 중 적어도 하나는 0보다 크고 n+m+p는 70 이하이며,
 [0132] R_1 은 H 또는 CH_3 이고,
 [0133]

[0134] R₂는 H 또는 CH₃이며,

[0135] R₃는 -C(=O)-O-R₄ 또는 -C(=O)-NH-R₄(여기서, R₄는, 하나 이상의 술포네이트 기로 임의로 치환되는, C₁-C₂₀ 알킬기, C₃-C₂₀ 시클로알킬기 및/또는 C₆-C₃₀ 아릴기이고, 시클로알킬기 및/또는 아릴기는 하나의 고리 또는 서로 연결된 몇개의 고리를 포함함)이고,

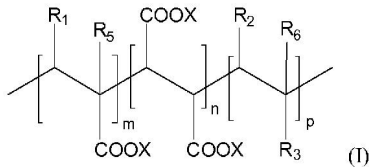
[0136] X는 H 및/또는 M(여기서, M은 Na, K, Li, Mg, 및/또는 Ca임)이다.]

[0137] 의 화학 구조를 갖고,



[0138] 구조 단위 $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}_1) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{COOX}) \right]_m$, $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{COOX}) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{COOX}) \right]_n$, $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}_3) \right]_p$ 가 무작위로, 규칙적으로 및/또는 블록으로 배열된다.

[0139] 다른 실시양태에 따르면, R₁은 H이고 R₅는 H이다. 따라서, 1 이상의 중합체는 하기 식 (I)



[0140]

[0141] [상기 식에서,

[0142] n, m, 및 p는 정수이고 n, m, 또는 p 중 적어도 하나는 0보다 크고 n+m+p는 70 이하이며,

[0143] R₁은 H이고,

[0144] R₂는 H 또는 CH₃이며,

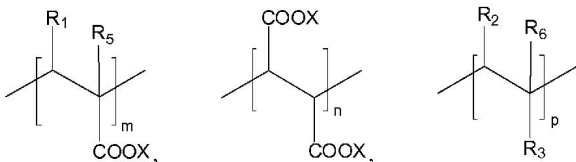
[0145] R₃는 -C(=O)-O-R₄ 또는 -C(=O)-NH-R₄(여기서, R₄는, 하나 이상의 술포네이트 기로 임의로 치환되는, C₁-C₂₀ 알킬기, C₃-C₂₀ 시클로알킬기 및/또는 C₆-C₃₀ 아릴기이고, 시클로알킬기 및/또는 아릴기는 하나의 고리 또는 서로 연결된 몇개의 고리를 포함함)이고,

[0146] R₅는 H이며,

[0147] R₆는 H 또는 CH₃이고,

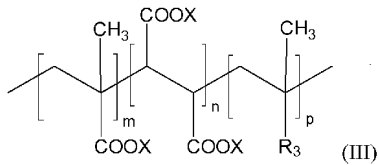
[0148] X는 H 및/또는 M(여기서, M은 Na, K, Li, Mg, 및/또는 Ca임)이다.]

[0149] 의 화학 구조를 갖고,



[0150] 구조 단위 $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}_1) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{COOX}) \right]_m$, $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{COOX}) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{COOX}) \right]_n$, $\left[\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}_2) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}_6) - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{R}_3) \right]_p$ 는 무작위로, 규칙적으로 및/또는 블록으로 배열된다.

[0151] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, R₁은 H이고, R₂는 H이며, R₅는 CH₃이고, R₆는 CH₃이다. 따라서, 1 이상의 중합체는 하기 식 (III)



[0152]

[0153]

[0154]

[0155]

[0156]

[0157]

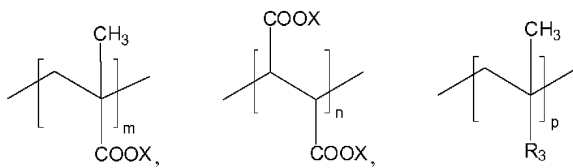
[상기 식에서,

n, m, 및 p는 정수이고 n, m, 또는 p 중 적어도 하나는 0보다 크고 n+m+p는 70 이하이며,

R₃는 -C(=O)-O-R₄ 또는 -C(=O)-NH-R₄(여기서, R₄는, 하나 이상의 술포네이트 기로 임의로 치환되는, C₁-C₂₀ 알킬기, C₃-C₂₀ 시클로알킬기 및/또는 C₆-C₃₀ 아릴기이고, 시클로알킬기 및/또는 아릴기는 하나의 고리 또는 서로 연결된 몇개의 고리를 포함함)이고,

X는 H 및/또는 M(여기서, M은 Na, K, Li, Mg, 및/또는 Ca임)이다.]

의 화학 구조를 갖고,



[0158]

구조 단위 는 무작위로, 규칙적으로 및/또는 블록으로 배열된다.

[0159]

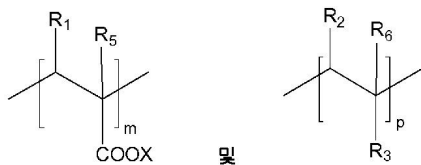
한 실시양태에 따르면, m은 45 이하이다. 다른 실시양태에 따르면, n 및/또는 p는 10 이하이다.

[0160]

본 발명의 한 실시양태에 따르면, n 및 p는 0이고 R₁은 H이며 X는 Na이다. 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, m 및 p는 0이고 X는 Na이다. 또 다른 실시양태에 따르면, n은 0이고 R₁ 및 R₂는 H이며 R₃는 -C(=O)-O-CH₂CH₃이고 X는 Na이다.

[0161]

본 발명의 한 실시양태에 따르면,

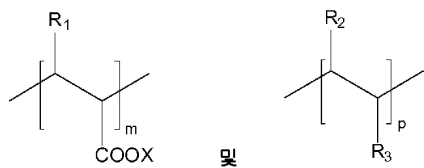


[0162]

구조 단위 및 의 몰비가 1:1 내지 100:1, 바람직하게는 1:10 내지 50:1이다.

[0163]

본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 1 이상의 중합체는 식 (II)의 구조를 갖고 구조 단위



[0164]

본 발명의 1 이상의 수용성 중합체는 부분적으로 또는 완전히 중화된다. 한 실시양태에 따르면, 1 이상의 수용성 중합체는 1가 또는 다가 양이온을 갖는 1 이상의 중화제에 의해 부분적으로 또는 완전히 중화된다. 1 이상의 중화제는 암모니아, 수산화칼슘, 산화칼슘, 수산화나트륨, 산화나트륨, 수산화마그네슘, 산화마그네슘, 수산화칼륨, 산화칼륨, 수산화리튬, 산화리튬, 지방족 2급 아민, 환식 2급 아민, 지방족 환식 2급 아민, 지방족 3급 아민, 환식 3급 아민, 및 지방족 환식 3급 아민 또는 3급 아민 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택될 수 있다.

[0165]

본 발명의 한 실시양태에 따르면, 1 이상의 수용성 중합체는 다분산 지수가 3 이하, 바람직하게는 2.5 이하, 더 바람직하게는 2 이하이다.

[0166]

본 발명의 한 실시양태에 따르면, 식 (I)의 1 이상의 수용성 중합체는 폴리아크릴산, 폴리아크릴레이트, 폴리(메트)아크릴산 및/또는 폴리(메트)아크릴레이트를 포함한다. 상기 중합체는 1가 또는 다가 양이온을 갖는 1 이

상의 중화제에 의해 부분적으로 또는 완전히 중화될 수 있다. 1 이상의 중화제는 상기 개시된 물질 군에서 선택될 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 식 (I)의 1 이상의 수용성 중합체는 바람직하게는 하나 이상의 1가 및/또는 다가 양이온에 의해 적어도 부분적으로 중화된 폴리아크릴레이트 및/또는 폴리(메트)아크릴레이트이다. 바람직한 실시양태에 따르면 1가 및/또는 다가 양이온은 Li^+ , Na^+ , K^+ , Sr^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.

- [0167] 본 발명 방법에 사용되는 수용성 중합체는, 용액, 정(direct) 또는 역(reverse) 에멀션, 현탁액 중 라디칼 중합법에 의해 또는 촉매계 및 연쇄 이동제의 존재하에 용매 중 침전법에 의해, 또는 다시 제어된 라디칼 중합법에 의해, 바람직하게는 니트록시드 매개 중합(NMP)에 의해 또는 코발옥심에 의해, 원자 이동 라디칼 중합(ATRP)에 의해, 카르바메이트, 디티오에스테르 또는 트리티오카르보네이트(RAFT) 또는 크산테이트 중에서 선택되는 황산화 유도체에 의한 제어된 라디칼 중합에 의해 얻어질 수 있다.
- [0168] 본 발명에 따라 사용되는 1 이상의 수용성 중합체는 하나 이상의 이하의 단량체로부터 유도할 수 있다: 아크릴산, 아크릴산, 3-메틸-2-프로펜산, 2,3-디메틸-2-프로펜산, 말레산, 아크릴산의 염, 아크릴산의 염, 3-메틸-2-프로펜산의 염, 2,3-디메틸-2-프로펜산의 염, 말레산염의 염, 말레산 무수물, N-치환 아크릴아미드, 아크릴산 에스테르, N-치환 메타크릴아미드, 아크릴산 에스테르, N-치환 3-메틸-2-프로펜아미드, N-치환 2,3-디메틸-2-프로펜아미드, 3-메틸-2-프로펜산 에스테르, 2,3-디메틸-2-프로펜산 에스테르 및/또는 2-아크릴아미도-2-메틸-프로판 술폰산(AMPS).
- [0169] 본 발명에 따르면, 상기 정의된 1 이상의 중합체는 본 발명의 PCC 제조 공정의 단계 iv) 동안 첨가된다. 즉, 중합체는 소화 단계 동안 첨가된다. 당업자에게 공지된 바와 같이, 산화칼슘 함유 물질을 물로 소화함으로써 얻어지는 석회유는 석회유 중의 산화칼슘 함유 물질의 농도에 따라 25°C의 온도에서 pH 값이 통상 11~12.5이다. 소화 반응은 발열 반응이므로, 석회유의 온도는 일반적으로 80~99°C의 온도까지 올라간다. 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 단계 ii)의 1 이상의 중합체는 pH가 12이고 온도가 95°C인 수성 현탁액 중에서 안정하도록 선택된다. 본 발명의 의미에서, "pH가 12이고 온도가 95°C인 수성 현탁액 중에서 안정한"은 중합체가 pH가 12이고 온도가 95°C인 수성 현탁액에 첨가될 때 그 물리적 특성 및 화학적 구조를 유지함을 의미한다. 예를 들어, 중합체는 상기 조건에서 그 분산 품질을 유지하고 해중합 또는 분해되지 않는다. 중합체의 임의의 해중합 또는 분해의 부재는 석회유 및/또는 얻어지는 PCC 수성 현탁액 중의 유리 단량체의 양을 측정함으로써 결정될 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 석회유 중의 유리 단량체의 양은 단계 ii)에서 제공되는 1 이상의 중합체의 총량을 기준으로 0.1 중량% 미만, 바람직하게는 0.05 중량% 미만, 더 바람직하게는 0.01 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0.005 중량% 미만이다.
- [0170] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 1 이상의 수용성 중합체는 그 중화된 또는 부분 중화된 형태로 존재한다.
- [0171] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 단계 ii)의 1 이상의 중합체는 분자량(M_w)이 500 내지 6000, 바람직하게는 1000 내지 6000 g/mol, 더 바람직하게는 1500 내지 5000 g/mol 범위이다. 상기 분자량(M_w)은 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정될 수 있다.
- [0172] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 단계 ii)의 1 이상의 중합체는 1 유형의 중합체만으로 이루어진다. 이와는 다르게, 단계 ii)의 1 이상의 중합체는 2종 이상의 유형의 중합체의 혼합물로 이루어질 수 있다.
- [0173] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 단계 ii)의 1 이상의 중합체는 산화칼슘 함유 물질의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 0.5 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 0.4 중량%, 더 바람직하게는 0.05 내지 0.35 중량%의 양으로 첨가된다.
- [0174] 단계 ii)의 1 이상의 중합체는 용액의 형태로 또는 건조 재료로서 제공될 수 있다. 한 실시양태에 따르면, 단계 ii)의 1 이상의 중합체는 용액의 형태로 제공된다. 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 단계 ii)의 1 이상의 중합체는 수용액의 총 중량을 기준으로 1~70 중량%, 바람직하게는 2~60 중량%의 중합체 농도를 갖는 수용액의 형태로 제공된다.
- [0175] 공정 단계 iii)
- [0176] 본 발명 방법의 단계 iii)에서는, 1 이상의 소화 첨가제가 제공되는데, 여기서 1 이상의 소화 첨가제는 유기산, 유기산 염, 당 알콜, 단당류, 이당류, 다당류, 글루콘산염, 포스폰산염, 리그노술폰산염, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다.

- [0177] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 1 이상의 소화 첨가제는 시트르산나트륨, 시트르산칼륨, 시트르산칼슘, 시트르산마그네슘, 단당류, 이당류, 다당류, 수크로오스, 당 알콜, 메리톨, 시트르산, 소르비톨, 디에틸렌 트리아민 펜타아세트산의 나트륨염, 글루콘산염, 포스폰산염, 주석산나트륨, 리그노술포산나트륨, 리그노술포산칼슘, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다. 바람직한 실시양태에 따르면, 소화 첨가제는 시트르산나트륨 및/또는 사카로오스이다.
- [0178] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제는 1종의 소화 첨가제만으로 이루어진다. 이와는 다르게, 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제는 2종 이상의 유형의 소화 첨가제의 혼합물로 이루어질 수 있다.
- [0179] 1 이상의 소화 첨가제는 산화칼슘 함유 물질의 총량을 기준으로 0.01 내지 0.2 중량%의 양으로, 바람직하게는 0.05 내지 1 중량%, 더 바람직하게는 0.06 내지 0.8 중량%, 가장 바람직하게는 0.07 내지 0.5 중량%의 양으로 제공될 수 있다.
- [0180] 소화 첨가제를 첨가함으로써, 수성 현탁액의 점도에 영향을 주지 않고 PCC 입자의 크기 및 그 결정 형태를 제어할 수 있다.
- [0181] 공정 단계 iv)
- [0182] 본 발명 방법의 단계 iv)에서는, 물, 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질, 단계 ii)의 1 이상의 중합체, 및 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제를 혼합함으로써 석회유가 제조되며, 여기서 산화칼슘 함유 물질과 물은 1:1 내지 1:12의 중량비로 혼합된다.
- [0183] 산화칼슘 함유 물질과 물의 반응은 석회유로서 더 잘 알려진 유백색 수산화칼슘 현탁액을 형성한다. 상기 반응은 고도로 발열성이며 업계에서는 "석회 소화"라고도 일컬어진다.
- [0184] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 혼합 단계 iv)에서 사용되는 물의 온도, 즉 산화칼슘 함유 물질을 소화하는데 사용되는 물의 온도는 0°C 초과 내지 100°C 미만의 범위로 조절된다. 다시 말해서, 산화칼슘 함유 물질의 소화 사용되는 물은 물이 액체 형태로 존재하는 온도 범위로 조절된다. 바람직하게는, 혼합 단계 iv)에서 사용되는 물의 온도는, 1°C 내지 70°C, 더 바람직하게는 2°C 내지 50°C, 더욱 더 바람직하게는 30°C 내지 50°C, 가장 바람직하게는 35 내지 45°C의 범위로 조절된다. 물의 처음 온도는 고도로 발열성인 소화 반응으로 인해 및/또는 상이한 온도를 갖는 물질들의 혼합으로 인해 단계 iv)에서 제조된 혼합물의 온도와 반드시 동일한 것이 아니라는 것은 당업자에게 명백할 것이다.
- [0185] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 공정 단계 iv)는
- [0186] a1) 단계 ii)의 1 이상의 중합체 및 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제와 물을 혼합하는 단계, 및
- [0187] a2) 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질을 단계 a1)의 혼합물에 첨가하는 단계
- [0188] 를 포함한다.
- [0189] 한 실시양태에 따르면, 단계 a1)은 0°C 초과 내지 99°C, 바람직하게는 1°C 내지 70°C, 더 바람직하게는 2°C 내지 50°C, 더욱 더 바람직하게는 30°C 내지 50°C, 가장 바람직하게는 35 내지 45°C의 온도에서 실시된다.
- [0190] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 공정 단계 iv)는
- [0191] b1) 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질, 단계 ii)의 1 이상의 중합체, 및 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제를 혼합하는 단계, 및
- [0192] b2) 단계 b1)의 혼합물에 물을 첨가하는 단계
- [0193] 를 포함한다.
- [0194] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 iv)에서, 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질, 단계 ii)의 1 이상의 중합체, 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제, 및 물은 동시에 혼합된다.
- [0195] 본 발명의 또 다른 실시양태에 따르면, 1 이상의 소화 첨가제는 본 발명 방법의 단계 iv) 전 또는 후에 첨가된다.
- [0196] 단계 ii)의 1 이상의 중합체는 단계 iv)에서 일 부분으로 또는 여러 부분으로 첨가될 수 있다. 한 실시양태에 따르면, 단계 iv)에서, 1 이상의 중합체를 1 부분 또는 2, 3, 4, 5, 또는 그 이상의 부분으로 첨가함으로써, 단

계 ii)의 1 이상의 중합체는 물, 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질, 및 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제와 혼합된다.

- [0197] 공정 단계 iv)는 실온에서, 즉 20°C ± 2°C의 온도에서, 또는 30 내지 50°C, 바람직하게는 35 내지 45°C의 처음 온도에서 행해질 수 있다. 반응이 발열성이므로, 온도는 일반적으로 단계 iv) 동안 85~99°C의 온도까지, 바람직하게는 90~95°C의 온도까지 올라간다. 바람직한 실시양태에 따르면, 공정 단계 iv)는 혼합, 진탕, 또는 교반, 예를 들어, 기계적 교반에 의해 행해질 수 있다. 혼합, 진탕 또는 교반에 적합한 공정 장비는 당업자에게 알려져 있다.
- [0198] 소화 반응의 진행은 반응 혼합물의 온도 및/또는 전도도를 측정함으로써 관찰될 수 있다. 이것은 혼탁도 제어에 의해 모니터링될 수도 있다. 대안으로 또는 추가적으로, 소화 반응의 진행은 시각적으로 검사될 수 있다.
- [0199] 종래의 PCC 제조 방법은, 석회유가 소화 공정 동안 더 높은 고형분 함량에서는 매우 점성이 되기 때문에, 낮은 고형분 함량에서만 석회유를 가공할 수 있다는 문제가 있다. 선행 기술의 일반적인 PCC 제조 방법에서, 산화칼슘 대 물의 중량비는 1:6 미만, 통상적으로 1:9 또는 1:10이다. 본 발명자들은 놀랍게도 상기 정의된 바와 같은 중합체와 상기 정의된 바와 같은 소화 첨가제의 조합물을 PCC 제조 공정의 소화 단계 전 또는 소화 단계 동안 첨가하면 고형분 함량이 높은 석회유를 제조할 수 있다는 것을 발견하였다. 상기 고농축된 석회유를 탄산화함으로써, 또한 고형분 함량이 높은 수성 PCC 현탁액이 얻어질 수 있다. 따라서, 본 발명 방법은 고형분 함량이 높은 PCC 현탁액을 얻기 위해서 추가의 업농축 단계를 필요로 하지 않는다.
- [0200] 본 발명에 따르면, 산화칼슘 함유 물질과 물은 1:1 내지 1:12의 중량비로 혼합된다. 한 바람직한 실시양태에 따르면, 단계 iv)에서 산화칼슘 함유 물질과 물은 1:1 내지 1:9, 바람직하게는 1:2.5 내지 1:6, 더 바람직하게는 1:3 내지 1:5의 중량비로 혼합된다.
- [0201] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 단계 iv)의 석회유는 석회유의 총 중량을 기준으로 고형분 함량이 15 중량% 이상, 바람직하게는 15 내지 45 중량%, 더 바람직하게는 20 내지 40 중량%, 가장 바람직하게는 25 내지 37 중량%이다.
- [0202] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 단계 iv)의 석회유는 브룩필드 점도가 25°C에서 1~1000 mPa·s, 더 바람직하게는 25°C에서 5~800 mPa·s, 가장 바람직하게는 25°C에서 10~500 mPa·s이다. 한 실시양태에 따르면, 브룩필드 점도는 100 rpm에서 측정된다.
- [0203] 석회유의 원하는 고형분 함량 또는 브룩필드 점도의 제어 및/또는 유지 및/또는 달성을 위해 소화 반응 동안 추가의 물이 도입될 수 있다는 것은 본 발명의 범위 내이다.
- [0204] 공정 단계 iv)는 회분식 공정, 반연속식 또는 연속식 공정의 형태로 실시될 수 있다. 도 1은 연속식 공정 단계 iv)의 예를 도시한 것이다. 1 이상의 중합체(2), 소화 첨가제(3), 물(4), 및 산화칼슘 함유 물질(5)은 소석회 제조기(1)로 도입된다. 발열 소화 반응으로부터 생성되는 반응열(6)이 소멸되고 얻어지는 석회유는 다음 공정 단계로, 예를 들어, 탄산화 단계 또는 스크리닝 단계로 배출된다(7).
- [0205] 공정 단계 (v)
- [0206] 본 발명 방법의 단계 v)에서는, 단계 iv)로부터 얻어지는 석회유를 탄산화하여 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액을 형성한다.
- [0207] 탄산화는 당업자에게 잘 알려진 수단과 조건으로 수행된다. 석회유로의 이산화탄소 도입은 탄산염 이온(CO₃²⁻) 농도를 빠르게 증가시켜 탄산칼슘이 형성된다. 특히, 탄산화 반응은 탄산화 공정에 수반되는 반응들을 고려하여 용이하게 제어될 수 있다. 이산화탄소는 그 분압에 따라 용해하여 탄산(H₂CO₃)의 형성을 통해 탄산염 이온을 형성하며 탄산수소 이온(HCO₃⁻)은 알칼리성 용액 중에서 불안정하다. 이산화탄소가 계속적으로 용해될 때, 용해된 탄산칼슘의 농도가 용해도곱을 초과하고 고체 탄산칼슘이 침전될 때까지 히드록시드 이온이 소모되고 탄산염 이온의 농도가 증가한다.
- [0208] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 단계 v)에서 탄산화는 순수한 기체상 이산화탄소 또는 10 부피% 이상의 이산화탄소를 함유하는 공업용 가스를 석회유로 공급함으로써 수행된다.
- [0209] 탄산화 반응의 진행은 전도도, 밀도, 혼탁도 및/또는 pH를 측정함으로써 용이하게 관찰될 수 있다. 이와 관련하여, 이산화탄소의 첨가 전에 석회유의 pH는 10 초과, 통상 11~12.5이고, 약 7의 pH에 도달될 때까지 끊임없이

감소한다. 이 시점에서 반응이 정지될 수 있다.

- [0210] 전도도는 탄산화 반응 동안 서서히 감소하고 침전이 완료될 때 저농도로 급속히 감소한다. 탄산화의 진행은 반응 혼합물의 pH 및/또는 전도도를 측정함으로써 모니터링될 수 있다.
- [0211] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 단계 v)에서 사용되는 단계 iv)로부터 얻어지는 석회유의 온도는 20℃ 내지 60℃, 바람직하게는 30℃ 내지 50℃ 범위가 되도록 조절된다. 석회유의 처음 온도는 발열성 탄산화 반응으로 인해 및/또는 온도가 상이한 물질의 혼합으로 인해 단계 v)에서 제조된 혼합물의 온도와 반드시 동일하지는 않다는 것은 당업자에게 명백할 것이다.
- [0212] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 단계 v)는 5 내지 95℃, 바람직하게는 30 내지 70℃, 더 바람직하게는 40 내지 60℃의 온도에서 수행된다.
- [0213] 공정 단계 v)는 회분식 공정, 반연속식 또는 연속식 공정의 형태로 수행될 수 있다. 한 실시양태에 따르면, 공정 단계 i) 내지 v)를 수반하는 본 발명 방법은 회분식 공정, 반연속식 또는 연속식 공정의 형태로 수행된다.
- [0214] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 본 발명 방법은 본 공정의 i) 내지 v) 단계에 의해 얻어지는 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액을 업농축하는 단계를 포함하지 않는다.
- [0215] 위에서 이미 언급한 바와 같이, 본 발명자들은 PCC 제조 공정의 소화 단계 전 또는 소화 단계 동안 소화 첨가제의 첨가와 더불어 상기 정의된 바와 같은 중합체를 첨가하는 것으로 고흡분 함량이 높은 PCC 현탁액을 제조할 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, 업농축 단계 동안 일어날 수 있는 입자의 표면 손실이 회피되므로, 업농축 단계를 생략하는 것은 제조된 PCC 입자의 양을 개선시키는 것으로 생각된다. 상기 PCC 현탁액은 예를 들어 100 rpm 및 25℃에서 1000 mPa·s 이하의 브룩필드 점도까지의 허용가능한 점도에서 52 중량% 초과와 고흡분 함량까지 더 업농축될 수 있는 것으로 발견되었다. 일반적으로, 이것은 업농축 단계를 포함하는 종래의 PCC 제조 공정에 의해 얻어지는 PCC 현탁액으로는 불가능한데, 그 이유는 상기 현탁액의 점도가 펌핑 불가능한 범위까지 올라가기 때문이다.
- [0216] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 얻어지는 침강 탄산칼슘의 중량 메디안 입도(d_{50})는 0.1~100 μm , 바람직하게는 0.25~50 μm , 더 바람직하게는 0.3~5 μm , 가장 바람직하게는 0.4~3.0 μm 이다.
- [0217] 침강 탄산칼슘은 아라고나이트, 방해석, 또는 바테라이트 결정 구조, 또는 이들의 혼합을 가질 수 있다. 예컨대 시드 결정의 첨가 또는 다른 구조 변형 화학물질의 첨가에 의해 침강 탄산칼슘의 결정 구조 및 형태를 제어할 수 있다는 것이 본 발명의 추가의 이점이다. 바람직한 실시양태에 따르면, 본 발명 방법에 의해 얻어지는 침강 탄산칼슘은 균집 편삼각면체 결정 구조를 가진다.
- [0218] 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어지는 침강 탄산칼슘의 BET 비표면적은 ISO 9277에 따른 BET법 및 질소를 이용하여 측정할 때 1~100 m^2/g , 바람직하게는 2~70 m^2/g , 더 바람직하게는 3~50 m^2/g , 특히 4~30 m^2/g 일 수 있다. 본 발명 방법에 의해 얻어지는 침강 탄산칼슘의 BET 비표면적은 첨가제, 예컨대 표면활성제의 사용에 의해 제어될 수 있으며, 침전 단계 동안 또는 그 이후 높은 기계적 전단 속도에서 의 전단으로 낮은 입도 뿐만 아니라 높은 BET 비표면적이 유도된다.
- [0219] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 얻어지는 침강 탄산칼슘의 현탁액은 고흡분 함량이 현탁액의 총 중량을 기준으로 20 중량% 이상, 바람직하게는 20 내지 50 중량%, 더 바람직하게는 25 내지 45 중량%, 가장 바람직하게는 30 내지 40 중량%이다.
- [0220] 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 단계 v)의 PCC 현탁액은 브룩필드 점도가 25℃에서 1000 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이하, 더 바람직하게는 25℃에서 800 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이하, 가장 바람직하게는 25℃에서 600 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이하이다. 브룩필드 점도는 100 rpm에서 측정할 수 있다.
- [0221] 본 발명의 추가의 양태에 따르면, 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액 제조 방법에서의 1 이상의 수용성 중합체 및 소화첨가제의 조합물의 용도가 제공되며, 여기서 1 이상의 수용성 중합체는 분자량(M_w)이 200 내지 6500 g/mol 이고 식 (I)의 화학 구조를 가지며, 소화 첨가제는 유기산, 유기산 염, 당 알콜, 단당류, 이당류, 다당류, 글루콘산염, 포스폰산염, 리그노술폰산염, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택된다.
- [0222] 추가 공정 단계
- [0223] 본 발명 방법은 추가의 공정 단계들을 포함할 수 있다.

- [0224] 석회유는 너무 큰 입자의 제거를 위해 스크리닝될 수 있다. 적합한 스크린은, 예를 들어, 700 내지 100 μm , 예를 들어, 약 100 또는 약 300 μm 의 체 크기를 갖는 스크린을 포함할 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 석회유는 단계 iv) 후 단계 v) 전에 바람직하게는 100 내지 300 μm 의 체 크기를 갖는 스크린을 이용하여 스크리닝된다.
- [0225] 본 발명의 추가의 양태에 따르면,
- [0226] i) 산화칼슘 함유 물질을 제공하는 단계,
- [0227] ii) 분자량(M_w)이 200 내지 6500 g/mol인 1 이상의 수용성 중합체를 제공하는 단계로서, 1 이상의 중합체가 식 (I)의 화학 구조를 갖는 단계,
- [0228] iii) 유기산, 유기산 염, 당 알콜, 단당류, 이당류, 다당류, 글루콘산염, 포스폰산염, 리그노술포산염, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 소화 첨가제를 제공하는 단계,
- [0229] iv) 물, 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질, 단계 ii)의 1 이상의 중합체, 및 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제를 혼합하여 석회유를 제조하는 단계로서, 산화칼슘 함유 물질과 물을 1:1 내지 1:12의 중량비로 혼합하는 단계,
- [0230] v) 단계 iv)로부터 얻어지는 석회유를 탄산화하여 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액을 형성하는 단계, 및
- [0231] vi) 단계 v)로부터 얻어지는 수성 현탁액으로부터 침강 탄산칼슘을 분리하는 단계
- [0232] 를 포함하는 침강 탄산칼슘의 제조 방법이 제공된다.
- [0233] 본 발명의 목적에서, "분리"라는 표현은 PCC가 본 발명의 단계 v)로부터 얻어지는 수성 현탁액으로부터 제거 또는 단리되는 것을 의미한다. 단계 v)로부터 얻어지는 침강 탄산칼슘은 당업자에게 공지된 임의의 종래 분리 방법에 의해 모액으로부터 분리될 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 공정 단계 vi)에서 PCC는 기계적으로 및/또는 열적으로 분리된다. 기계적 분리 방법의 예는 예컨대 드럼 필터 또는 필터 프레스에 의한 여과, 나노여과, 또는 원심분리이다. 열 분리 공정의 예는, 예를 들어 증발기에서의, 열 인가에 의한 업농축 공정이다. 바람직한 실시양태에 따르면, 공정 단계 vi)에서 PCC는 바람직하게는 여과 및/또는 원심분리에 의해 기계적으로 분리된다.
- [0234] 또한, 침전 후 얻어지는 모액 및/또는 반응물 중 임의의 것을 공정으로 재순환시킬 수 있는 것이 바람직하다.
- [0235] 얻어지는 PCC는 더 가공될 수 있다. 예컨대 탈수집되거나 건조 분쇄 단계를 거칠 수 있다. 그렇지 않으면, 현탁액의 형태로 습식 분쇄될 수도 있다. PCC가 탈수, 분산 및/또는 분쇄 단계를 거치는 경우, 이들 단계는 업계에 공지된 절차에 의해 수행될 수 있다. 습식 분쇄는 분쇄 조제 없이 또는 분쇄 조제의 존재하에 실시될 수 있다. 예컨대 폴리아크릴산나트륨, 폴리아크릴레이트 산의 염, 및/또는 아크릴산의 공중합체의 염과 같은 하나 이상의 분쇄제가 포함될 수 있다. 필요에 따라 분산제를 제조하기 위하여 분산제도 포함될 수 있다.
- [0236] 본 발명의 다른 추가의 양태에 따르면,
- [0237] i) 산화칼슘 함유 물질을 제공하는 단계,
- [0238] ii) 분자량(M_w)이 200 내지 6500 g/mol인 1 이상의 수용성 중합체를 제공하는 단계로서, 1 이상의 중합체가 식 (I)의 화학 구조를 갖는 단계,
- [0239] iii) 유기산, 유기산 염, 당 알콜, 단당류, 이당류, 다당류, 글루콘산염, 포스폰산염, 리그노술포산염, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 소화 첨가제를 제공하는 단계,
- [0240] iv) 물, 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질, 단계 ii)의 1 이상의 중합체, 및 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제를 혼합하여 석회유를 제조하는 단계로서, 산화칼슘 함유 물질과 물을 1:1 내지 1:12의 중량비로 혼합하는 단계,
- [0241] v) 단계 iv)로부터 얻어지는 석회유를 탄산화하여 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액을 형성하는 단계,
- [0242] vi) 단계 v)로부터 얻어지는 수성 현탁액으로부터 침강 탄산칼슘을 분리하는 단계, 및
- [0243] vii) 단계 vi)으로부터 얻어지는 분리된 침강 탄산칼슘을 건조하는 단계
- [0244] 를 포함하는 건조된 침강 탄산칼슘의 제조 방법이 제공된다.
- [0245] 일반적으로, 건조 단계 vii)은 임의의 적합한 장비를 이용하여 실시할 수 있으며, 예를 들어, 열 건조 및/또는

증발기, 플래시 건조기, 오븐, 분무 건조기와 같은 장비를 이용하는 감압 건조 및/또는 진공실에서의 건조를 포함할 수 있다.

[0246] 한 실시양태에 따르면, 건조 단계 vii)은 분무 건조 단계이고, 바람직하게는 상기 분무 건조 단계는 90°C 내지 130°C, 바람직하게는 100°C 내지 120°C 범위의 더 저온에서 실시된다. 건조 단계 vii)에 의해, 건조된 침강 탄산칼슘의 총 중량을 기준으로 1.0 중량% 이하인 총 수분 함량이 낮은 건조된 침강 탄산칼슘이 얻어진다.

[0247] 다른 실시양태에 따르면, 단계 vii)의 건조된 PCC는 건조된 침강 탄산칼슘의 총 중량을 기준으로 0.5 중량% 이하, 바람직하게는 0.2 중량% 이하의 총 수분 함량을 가진다. 또 다른 실시양태에 따르면, 단계 vii)의 건조된 PCC는 건조된 침강 탄산칼슘의 총 중량을 기준으로 0.01~0.15 중량%, 바람직하게는 0.02~0.10 중량%, 더 바람직하게는 0.03~0.07 중량%의 총 수분 함량을 가진다.

[0248] 본 발명 방법에 의해 얻어지는 침강 탄산칼슘은, 예를 들어, 건조 단계 동안 및/또는 건조 단계 후에 추가의 성분으로 후처리될 수 있다. 한 실시양태에 따르면 침강 탄산칼슘은 지방산, 예컨대 스테아르산, 실란, 또는 지방산의 인산 에스테르로 처리된다.

[0249] 제품 및 이들의 용도

[0250] 본 발명에 따르면,

[0251] i) 산화칼슘 함유 물질을 제공하는 단계,

[0252] ii) 분자량(M_w)이 200 내지 6500 g/mol인 1 이상의 수용성 중합체를 제공하는 단계로서, 1 이상의 중합체가 식 (I)의 화학 구조를 갖는 단계,

[0253] iii) 유기산, 유기산 염, 당 알콜, 단당류, 이당류, 다당류, 글루콘산염, 포스폰산염, 리그노술포산염, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 소화 첨가제를 제공하는 단계,

[0254] iv) 물, 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질, 단계 ii)의 1 이상의 중합체, 및 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제를 혼합하여 석회유를 제조하는 단계로서, 산화칼슘 함유 물질과 물을 1:1 내지 1:12의 중량비로 혼합하는 단계, 및

[0255] v) 단계 iv)로부터 얻어지는 석회유를 탄산화하여 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액을 형성하는 단계

[0256] 를 포함하는 방법에 의해 얻을 수 있는 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액이 제공된다.

[0257] 본 발명의 추가의 양태에 따르면,

[0258] i) 산화칼슘 함유 물질을 제공하는 단계,

[0259] ii) 분자량(M_w)이 200 내지 6500 g/mol인 1 이상의 수용성 중합체를 제공하는 단계로서, 1 이상의 중합체가 식 (I)의 화학 구조를 갖는 단계,

[0260] iii) 유기산, 유기산 염, 당 알콜, 단당류, 이당류, 다당류, 글루콘산염, 포스폰산염, 리그노술포산염, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 소화 첨가제를 제공하는 단계,

[0261] iv) 물, 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질, 단계 ii)의 1 이상의 중합체, 및 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제를 혼합하여 석회유를 제조하는 단계로서, 산화칼슘 함유 물질과 물을 1:1 내지 1:12의 중량비로 혼합하는 단계,

[0262] v) 단계 iv)로부터 얻어지는 석회유를 탄산화하여 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액을 형성하는 단계, 및

[0263] vi) 단계 v)로부터 얻어지는 수성 현탁액으로부터 침강 탄산칼슘을 분리하는 단계

[0264] 를 포함하는 방법에 의해 얻을 수 있는 침강 탄산칼슘이 제공된다.

[0265] 본 발명 방법에 의해 얻어지는 PCC 현탁액 및/또는 PCC는 여러가지 재료에 사용될 수 있다. 본 발명의 한 실시양태에 따르면, 본 발명에 따른 침강 탄산칼슘은 종이, 플라스틱, 중합체 조성물, 페인트, 코팅, 콘크리트, 화장품, 의약 및/또는 농업 분야에서 사용된다. 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 본 발명에 따른 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액은 종이, 플라스틱, 중합체 조성물, 페인트, 코팅, 콘크리트, 화장품, 의약 및/또는 농업 분야에서 사용된다.

[0266] 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명에 따른 침강 탄산칼슘을 포함하는 제품이 제공된다. 바람직한 실시양태에

따르면, 제품은 종이, 종이 제품, 잉크, 페인트, 코팅, 플라스틱, 중합체 조성물, 접착제, 건축 제품, 식품, 농산물, 화장품 또는 의약품이다.

- [0267] 본 발명의 다른 추가의 양태에 따르면,
- [0268] i) 산화칼슘 함유 물질을 제공하는 단계,
- [0269] ii) 분자량(M_w)이 200 내지 6500 g/mol인 1 이상의 수용성 중합체를 제공하는 단계로서, 1 이상의 중합체가 식(I)의 화학 구조를 갖는 단계,
- [0270] iii) 유기산, 유기산 염, 당 알콜, 단당류, 이당류, 다당류, 글루콘산염, 포스폰산염, 리그노술포산염, 및 이들의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 소화 첨가제를 제공하는 단계,
- [0271] iv) 물, 단계 i)의 산화칼슘 함유 물질, 단계 ii)의 1 이상의 중합체, 및 단계 iii)의 1 이상의 소화 첨가제를 혼합하여 석회유를 제조하는 단계로서, 산화칼슘 함유 물질과 물을 1:1 내지 1:12의 중량비로 혼합하는 단계,
- [0272] v) 단계 iv)로부터 얻어지는 석회유를 탄산화하여 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액을 형성하는 단계,
- [0273] vi) 단계 v)로부터 얻어지는 수성 현탁액으로부터 침강 탄산칼슘을 분리하는 단계, 및
- [0274] vii) 단계 vi)으로부터 얻어지는 분리된 침강 탄산칼슘을 건조하는 단계
- [0275] 를 포함하는 방법에 의해 얻을 수 있는 건조된 침강 탄산칼슘이 제공된다.
- [0276] 바람직한 실시양태에 따르면, 공정 단계 i) 내지 vii)로부터 얻을 수 있는 건조된 침강 탄산칼슘은 침강 탄산칼슘의 건조 분말이다.
- [0277] 공정 단계 i) 내지 vii)로부터 얻을 수 있는 건조된 PCC는 종이, 플라스틱, 중합체 조성물, 페인트, 코팅, 콘크리트, 화장품, 의약 및/또는 농업 분야에서 사용될 수 있다. 바람직한 실시양태에 따르면, 건조된 침강 탄산칼슘은 플라스틱 및/또는 중합체 조성물에 사용된다. 예를 들어, 상기 PCC는 폴리염화비닐, 폴리올레핀, 및 폴리스티렌과 같은 열가소성 중합체에 사용될 수 있다. 또한, 건조된 PCC는 호일과 같은 중합체 제품의 표면에 도포되어 (예컨대 물에 대하여 측정된 접촉각 증가로 반영되는) 상기 표면의 소수성 증가를 위해 중합체 코팅에 사용될 수도 있다.
- [0278] 본 발명의 한 양태에 따르면, 본 발명에 따른 건조된 침강 탄산칼슘, 바람직하게는 상기 침강 탄산칼슘의 건조 분말을 포함하는 제품이 제공된다. 한 실시양태에 따르면, 제품은 종이, 종이 제품, 잉크, 페인트, 코팅, 플라스틱, 중합체 조성물, 접착제, 건축 제품, 식품, 농산물, 화장품 또는 의약품이다. 바람직한 실시양태에 따르면, 건조된 침강 탄산칼슘을 포함하는 제품이 제공되며, 여기서 제품은 플라스틱 또는 중합체 조성물이다.
- [0279] 본 발명의 범위 및 대상은 본 발명의 특정 실시양태를 예시하는 것으로 의도되고 비제한적인 이하의 도면 및 실시예에 기초하여 더 잘 이해될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0280] 도 1은 연속 소화 공정의 스케치이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

실시예

1. 측정 방법

이하, 실시예에서 행해진 측정 방법을 개시한다.

브룩필드 점도

[0285] 액체 코팅 조성물의 브룩필드 점도는 제조 1시간 후 및 1분의 교반 후 25°C±1°C에서 100 rpm에서 적절한 디스크 스피들, 예를 들어 스피들 2~5가 장착된 RVT형 브룩필드 점도계를 이용하여 측정하였다.

pH 값

[0287] 현탁액 또는 용액의 pH는 25°C에서 Mettler Toledo Seven Easy pH 계측기 및 Mettler Toledo InLab® Expert Pro pH 전극을 사용하여 측정하였다. 20°C에서 pH 값이 4, 7 및 10인 시판 완충 용액(미국 Sigma-Aldrich Corp

사)을 사용하여 (세그먼트법에 따라) 기구의 3점 눈금조정을 먼저 행하였다. 기록된 pH 값은 기구에 의해 검출된 종말점 값이다(종말점은 측정된 신호가 마지막 6초에 걸쳐 평균으로부터 0.1 mV 미만의 차이가 나는 때임).

[0288] 입도 분포

[0289] 미국 Micromeritics사의 Sedigraph 5100을 이용하여 제조된 PCC 입자의 입도 분포를 측정하였다. 방법 및 기구는 당업자에게 공지되어 있으며 필터 및 안료의 입도 측정을 위해 통상적으로 사용되는 것이다. 상기 측정은 0.1 중량%의 Na₄P₂O₇을 포함하는 수용액에서 실시하였다. 고속 교반기 및 초음파를 사용하여 샘플을 분산시켰다. 분산된 샘플의 측정을 위해 추가의 분산제를 첨가하지 않았다.

[0290] 수성 현탁액의 고형분 함량

[0291] 현탁액 고형분 함량("건중량"이라고도 공지됨)은 다음과 같이 셋팅한 스위스 소재 Mettler-Toledo사의 수분 분석기 MJ33를 이용하여 측정하였다: 건조 온도 160°C, 30초에 걸쳐 1 mg을 넘는 질량 변위가 없는 경우 자동 스위치 오프, 5~20 g의 현탁액의 표준 건조.

[0292] 비표면적(SSA)

[0293] 30분 동안 250°C에서의 가열에 의한 샘플의 컨디셔닝 후, 질소를 이용하여 ISO 9277에 따른 BET법으로 비표면적을 측정하였다. 이러한 측정 전에, 샘플을 부호너 깔대기에서 여과하고, 탈이온수로 행구고, 오븐에서 90~100°C에서 밤새 건조시킨다. 이후 건조 케이클를 모르타르 내에서 철저히 분쇄하고 얻어지는 분말을 일정한 중량에 도달할 때까지 130°C에서 수분 균형에 둔다.

[0294] 비탄산화 시간(specific carbonation time)

[0295] 탄산화 반응 동안 서서히 감소하고 반응의 종결을 나타내는 최소 레벨로 빠르게 감소하는 전도도의 모니터링을 이용하여 완전한 침전을 수행하는 데 필요한 시간을 평가하였다. 비탄산화 시간(min/kg Ca(OH)₂)은 이하의 식에 의해 측정하였다:

$$\text{비탄산화 시간} = \frac{10^5 \cdot T_f}{M \cdot SC_{Mol}}$$

[0296]

[0297] 식 중:

[0298] - T_f(min)는, 전도도를 모니터링하여 측정되는, 석회유의 탄산화를 완료하는 데 필요한 시간이고,

[0299] - M(g)은 탄산화 반응기에 도입되는 석회유의 중량이며,

[0300] - SC_{Mol}(%)는 석회유의 중량 고형분 함량이다.

[0301] 분자량(M_w)

[0302] 중합체의 분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정하였는데, 굴절계 농도 검출기가 장착된 액체 크로마토그래피 장치(미국 Waters Corporation사)가 이용되었다.

[0303] 상기 액체 크로마토그래피 장비에, 분석된 중합체의 상이한 분자량을 분리하기 위해 적절히 선택된 입체 배제 칼럼을 피팅하였다. 액체 용리상은 수성상이었고, 이것은 1 N 수산화나트륨을 이용하여 pH 9.00으로 조절되었고 0.05 M의 NaHCO₃, 0.1 M의 NaNO₃, 0.02 M의 트리에탄올아민, 및 0.03%의 NaN₃를 함유하였다.

[0304] 제1 단계에서, 중합 용액을 GPC 액체 용리상에 해당하는 GPC 가용화 용매 중에서 0.9 중량%의 농도로 희석하고 여기에 0.04%의 디메틸포름아미드를 플로우 마커 또는 내부 표준으로서 첨가하였다. 이어서 0.2 μm 필터를 적용한 후, 100 μl를 크로마토그래피 장치(용리제: 1 N 수산화나트륨으로 pH 9.00으로 조절되었고 0.05 M의 NaHCO₃, 0.1 M의 NaNO₃, 0.02 M의 트리에탄올아민, 및 0.03%의 NaN₃를 함유하는 수성상)에 주입하였다.

[0305] 액체 크로마토그래피 장치는 등용매 펌프(Waters 515 HPLC 펌프, 미국 Waters Corporation사)를 포함하였고, 이것의 유속은 0.8 ml/min으로 설정되었다. 크로마토그래피 장치는 또한, 그 자체 이하의 일련의 칼럼 시스템에 포함된 오븐을 포함하였다: 6 cm의 길이 및 40 mm의 내부 직경을 갖는 프리칼럼(보호 칼럼 울트라히드로겔, 미국 Waters Corporation사) 및 30 cm의 길이 및 7.8 mm의 내부 직경을 갖는 선형 칼럼(울트라히드로겔, 미국 Waters Corporation사). 검출 시스템은 굴절계 검출기(Waters 410 ri 굴절계 검출기, 미국 Waters Corporation

사)로 이루어졌다. 오븐을 60℃의 온도로 가열하고 굴절계를 45℃의 온도로 가열하였다.

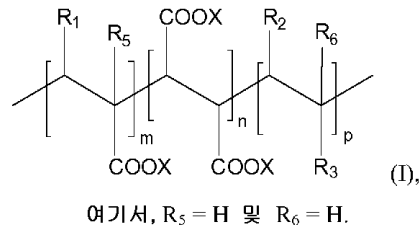
[0306] 크로마토그래피 장치를 공급자(Polymer Standard Service 또는 American Polymer Standards Corporation)에 의해 입증된 상이한 분자량의 분말 폴리아크릴산나트륨에 의해 눈금조정하였다.

[0307] 분산 지수(DPI)

[0308] 중합체의 다분산 지수는 수 평균 분자량(M_n)에 대한 중량 평균 분자량(M_w)이다. M_w 및 M_n 둘다 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정되었다.

[0309] **2. 중합체 및 소화 첨가제**

[0310] 이하의 중합체를 실시예 1 내지 6에 개시한 PCC 제조 방법에서 사용하였다:



중합체	m	n	p	R ₁	R ₂	R ₃	X	M _w (g/mol)	PDI
P1	45	0	0	H	--	--	Na	4270	2.3
P2 (comp)	106	0	0	H	--	--	Na	10 000	3.0
P3 (comp)	106	38	0	H	--	--	Na	16 000	3.5
P4	0	4	0	--	--	--	50 mol-% H/ 50 mol-% Na	600	1.2
P5 (comp)	106	0	12	H	H	C(=O)NHC(CH ₃) ₂ - CH ₂ SO ₃ X	54 mol-% H/ 46 mol-% Na	12500	3.0
P6 (comp)	식(I)에 속하지 않는 분지형 폴리에틸렌 글리콜								
P7	5	10	0	H	H	--	Na	3090	2.1
P8	15	0	1	H	H	-C(=O)-O-CH ₂ CH ₃	Na	2230	1.9
P9 (comp)	23	0	7	H	H	-C(=O)-O-CH ₂ CH ₃	Na	7015	3.0
P10	29	0	0	H	--	--	Na	2695	2.0

[0311] 표 1: 실시예 1 내지 8에서 사용되는 중합체의 특성(comp: 비교예)

[0312] 이하의 소화 첨가제를 실시예 1 내지 8에 개시한 PCC 제조 방법에서 사용하였다:

[0313] A1: 시트르산나트륨(독일 소재 Sigma-Aldrich사에서 구입 가능),

[0314] A2: 천연 당(임의의 소비자 시장에서 구입 가능),

[0315] A3: 글루콘산나트륨(프랑스 소재 Roquette Corp사에서 구입 가능),

[0316] A4: 나트륨 디에틸렌 트리아민 펜타아세트산(네덜란드 소재 Akzo Nobel사에서 구입 가능),

[0317] A5: 리그노술포산칼슘(이탈리아 소재 Burgo Group spa사에서 구입 가능),

[0318] A6: 리그노술포산나트륨(이탈리아 소재 Burgo Group spa사에서 구입 가능),

[0319] A7: 주석산이나트륨 2수화물(독일 소재 Dr. Paul Lohmann GmbH사에서 구입 가능).

[0320] 3. 실시예

[0321] 실시예 1

[0322] 40~41℃의 처음 온도에서 소화 첨가제(존재하는 경우)로서 건조 시트르산나트륨(A1) 및 중합체 P1(존재하는 경우)과 물을 기계적 교반하에 혼합함으로써 석회유를 제조하였다(소화 첨가제 및 중합체의 양은 아래 표 2에 나타냄). 이어서, 산화칼슘(생석회 원료)을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 25분 동안 교반한 다음 200 μm 스크린을 통해 걸렀다.

[0323] 얻어진 석회유를 스테인레스 스틸 반응기로 옮기고, 석회유를 50℃로 냉각하였다. 이어서 공기/CO₂ 혼합물(26 부피% CO₂)을 도입하여 석회유를 탄산화하였다. 탄산화 단계 동안, 1400 rpm의 속도로 반응 혼합물을 교반하였다. 반응의 속도론을 온라인 pH 및 전도도 측정으로 모니터링하였다.

[0324] 제조된 석회유 및 수성 PCC 현탁액의 특성을 아래 표 2 및 3에 나타낸다.

샘플	P1 중합체 양 [wt.-%/wt. CaO]	시트르산나트륨 (A1) 양 [wt.-%/wt. CaO]	고형분 함량 [wt.-%]	브룩필드 점도 [mPa·s]
1 (comp)	--	0.2	29.1	1220
2 (comp)	0.2	--	28.8	269
3	0.1	0.1	28.9	300

[0325] 표 2: 실시예 1의 생성된 석회유의 특성(comp: 비교예)

샘플	탄산화 시간 [min/kg Ca(OH) ₂]	고형분 함량 [wt.-%]	아라고나이트 함량 [wt.-%]	d ₅₀ [μm]	SSA [m ² /g]	pH	브룩필드 점도 [mPa·s]
1 (comp)	석회유의 점도가 너무 높아 탄산화를 수행하지 않음						
2 (comp)	62.0	36.6	33	1.16	5.8	8.0	2680
3	46.0	36.6	< 2	1.37	5.2	7.4	560

[0326] 표 3: 실시예 1의 얻어진 PCC 수성 현탁액의 특성(comp: 비교예). 모든 샘플은

방해석 구조와 지시된 아라고나이트 함량을 가짐.

[0327] 표 2에 정리한 결과는, 소화 첨가제를 단독으로 사용한 것은 높은 브룩필드 점도를 갖는 석회유(비교 샘플 1)를 유도한다는 것을 나타낸다. 한편, 중합체를 단독으로 사용한 것은 매우 높은 브룩필드 점도를 갖는 PCC 현탁액(비교 샘플 2, 표 3)을 생성한다. 또한, 비교 샘플 2의 탄산화 시간은 발명 샘플 3에 비하여 더 길다.

[0328] 대조적으로, 발명 샘플 3은 제조된 PCC의 결정학적 구조 및 탄산화의 속도론이, 소화 첨가제를 단독으로 사용하는 공정과 비교할 때 본 발명 공정을 이용함으로써 변화되지 않음을 확인해 준다. 또한, 중합체 및 소화 첨가제를 함께 사용함으로써, 얻어진 PCC 현탁액의 점도가 유의적으로 감소된다.

[0329] 실시예 2

[0330] 40~41℃의 처음 온도에서 소화 첨가제로서 건조 시트르산나트륨(A1) 및 중합체와 물을 기계적 교반하에 혼합함으로써 석회유를 제조하였다(소화 첨가제 및 중합체의 양과 사용된 중합체 유형은 아래 표 4에 나타냄). 이어서, 산화칼슘(생석회 원료)을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 25분 동안 교반한 다음 200 μm 스크린을 통해 걸렀다.

[0331] 얻어진 석회유를 스테인레스 스틸 반응기로 옮기고, 석회유를 50℃로 냉각하였다. 이어서 공기/CO₂ 혼합물(26 부피% CO₂)을 도입하여 석회유를 탄산화하였다. 탄산화 단계 동안, 1400 rpm의 속도로 반응 혼합물을 교반하였다. 반응의 속도론을 온라인 pH 및 전도도 측정으로 모니터링하였다.

[0332] 제조된 석회유 및 수성 PCC 현탁액의 특성을 아래 표 4 및 5에 나타낸다.

샘플	중합체	중합체 양 [wt.-%/wt. CaO]	시트르산나트륨 (A1) 양 [wt.-%/wt. CaO]	고형분 함량 [wt.-%]	브룩필드 점도 [mPa·s]
4 (comp)	P2	0.15	0.05	28.0	너무 높음
5 (comp)	P3	0.15	0.05	28.0	너무 높음
6	P4	0.20	0.10	28.2	418
7 (comp)	P5	0.20	0.10	28.2	너무 높음
8 (comp)	P6	0.20	0.10	28.2	거품 형성

[0333] 표 4: 실시예 2의 생성된 석회유의 특성(comp: 비교예)

샘플	탄산화 시간 [min/kg Ca(OH) ₂]	고형분 함량 [wt.-%]	pH	브룩필드 점도 [mPa·s]
4 (comp)	석회유의 점도가 너무 높아 탄산화를 수행하지 않음			
5 (comp)	석회유의 점도가 너무 높아 탄산화를 수행하지 않음			
6	51.0	37.4	7.4	560
7 (comp)	석회유의 점도가 너무 높아 탄산화를 수행하지 않음			
8 (comp)	석회유에서 거품 형성이 심하여 측정 불가			

[0334] 표 5: 실시예 2의 얻어진 PCC 수성 현탁액의 특성(comp: 비교예)

[0335] 표 5에 나타난 결과는, 6500 g/mol 초과인 Mw를 갖는 비교 중합체 P2, P3, 및 P5의 사용으로 샘플의 추가 가공이 불가능할 정도로 높은 브룩필드 점도(100 rpm에서 25°C ± 1°C에서 1 000 mPa·s 초과)를 갖는 석회유가 얻어졌음을 보여준다. 또한, 식(1)의 구조와 상이한 구조를 갖는 비교 중합체 P6의 사용으로 소화 단계 동안 심각한 기포 형성이 유도되었다.

[0336] 실시예 3

[0337] 40~41°C의 처음 온도에서 소화 첨가제(존재하는 경우)로서 건조 시트르산나트륨(A1) 및 중합체(존재하는 경우)와 물을 기계적 교반하에 혼합함으로써 석회유를 제조하였다(소화 첨가제 및 중합체의 양과 사용된 중합체 유형은 아래 표 6에 나타냄). 이어서, 산화칼슘(생석회 원료)을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 25분 동안 교반한 다음 200 μm 스크린을 통해 걸렀다.

[0338] 얻어진 석회유를 스테인레스 스틸 반응기로 옮기고, 석회유를 50°C로 냉각하였다. 이어서 공기/CO₂ 혼합물(26 부피% CO₂)을 도입하여 석회유를 탄산화하였다. 탄산화 단계 동안, 1400 rpm의 속도로 반응 혼합물을 교반하였다. 반응의 속도론을 온라인 pH 및 전도도 측정으로 모니터링하였다.

[0339] 제조된 석회유 및 수성 PCC 현탁액의 특성을 아래 표 6 및 7에 나타낸다.

샘플	중합체	중합체 양 [wt.-%/wt. CaO]	시트르산나트륨 (A1) 양 [wt.-%/wt. CaO]	고형분 함량 [wt.-%]	브룩필드 점도 [mPa·s]
9 (comp)	P7	0.2	--	28.7	545
10	P7	0.1	0.1	28.0	376
11 (comp)	P8	0.2	--	28.6	203
12	P8	0.1	0.1	29.0	197
13 (comp)	P9	0.2	--	28.1	349
14 (comp)	P9	0.1	0.1	28.4	420

표 6: 실시예 3의 생성된 석회유의 특성(comp: 비교예)

[0340]

샘플	탄산화 시간 [min/kg Ca(OH) ₂]	고형분 함량 [wt.-%]	아라고나이트 함량 [wt.-%]	d ₅₀ [μm]	SSA [m ² /g]	pH	브룩필드 점도 [mPa·s]
9 (comp)	64	36.4	24	1.09	5.5	8.2	3310
10	46	35.4	< 2	1.47	4.3	7.3	433
11 (comp)	63	36.3	24	1.12	6.1	8.5	2740
12	46	35.9	< 2	1.44	4.4	7.5	424
13 (comp)	68	36.3	27	1.05	6.1	7.9	5370
14 (comp)	46	35.7	< 2	1.43	4.4	7.3	1622

표 7: 실시예 3의 얻어진 PCC 수성 현탁액의 특성(comp: 비교예). 모든 샘플은

방해석 구조와 지시된 아라고나이트 함량을 가짐.

[0341]

[0342]

본 발명 방법의 이용으로(샘플 10 및 12), 높은 고형분 함량과 허용가능한 점도를 갖는 PCC 현탁액과 석회유를 생성하는 것이 가능하였다(표 6 및 7 참조). 표 7로부터 알 수 있는 바와 같이, PCC 현탁액의 점도는 중합체와 소화 첨가제를 함께 사용하는 경우 훨씬 더 낮다. 또한, 표 7에 정리된 결과는 비탄산화 시간 및 결정학적 구조가 본 발명 방법의 사용에 의해 유의적으로 변화되지 않았음을 보여주는데, 이것은 탄산화 반응이 석회의 소화 동안 중합체의 첨가에 의해 유의적으로 영향받지 않음을 의미한다. 대조적으로, 비교 샘플 9 및 11은, 소화 단계 동안 중합체를 단독으로 첨가하는 것은 비탄산화 시간을 유의적으로 증가시킨다는 것을 보여준다. 표 7은 또한 6500 g/mol을 초과하는 Mw를 갖는 비교 중합체 P9의 사용으로는 허용불가능한 높은 점도를 갖는 PCC 현탁액이 생성되었음을 보여준다(비교 샘플 13 및 14).

[0343]

실시예 4 (비교예)

[0344]

이하의 폴리아크릴산나트륨을 사용하여 비교 샘플을 제조하였다:

[0345]

샘플 15: Dispex AA 4140(독일 BASF SE사에서 구입 가능, EP 0844213 A1호에 상표명 Dispex N40으로도 공지 됨).

[0346]

40~41℃의 처음 온도에서 기계적 교반하에 산화칼슘의 총 중량을 기준으로 0.20 중량%의 각각의 중합체와 물을 혼합하여 석회유를 제조하였다. 이어서, 산화칼슘(생석회 원료)을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 25분 동안 교반한 다음 200 μm 스크린을 통해 걸렀다.

[0347] 얻어진 석회유를 스테인레스 스틸 반응기로 옮기고, 석회유를 50℃로 냉각하였다. 이어서 공기/CO₂ 혼합물(26 부피% CO₂)을 도입하여 석회유를 탄산화하였다. 탄산화 단계 동안, 1400 rpm의 속도로 반응 혼합물을 교반하였다. 반응의 속도론을 온라인 pH 및 전도도 측정으로 모니터링하였다.

[0348] 제조된 석회유 및 수성 PCC 현탁액의 특성을 아래 표 8에 나타낸다.

샘플	MoL 고형분 함량 [wt.-%]	MoL 브룩필드 점도 [mPa·s]	탄산화 시간 [min/kg Ca(OH) ₂]	PCC 고형분 함량 [wt.-%]	PCC 브룩필드 점도 [mPa·s]
15 (comp)	27.9	238	67	36.0	4250

표 8: 실시예 4의 생성된 석회유(MoL) 및 얻어진 PCC 수성 현탁액(PCC)의 특성(comp: 비교예)

[0349]

[0350] 소화 첨가제 없이 소화 단계 동안 상기 언급한 폴리아크릴산나트륨 중합체를 단독으로 사용한 것에 의해 허용불 가능한 높은 점도를 갖는 PCC 현탁액이 얻어졌음을 표 8로부터 알 수 있다.

[0351] 실시예 5

[0352] 40~41℃의 처음 온도에서, 아래 표 9에 나타낸 바와 같이, 산화칼슘의 총 중량을 기준으로 0.05 중량%의 건조 시트르산나트륨(A1)(사용되는 경우) 및 산화칼슘의 총 중량을 기준으로 0.2 중량%의 중합체 P10(사용되는 경우)과 물을 기계적 교반하에 혼합함으로써 석회유를 제조하였다. 이어서, 산화칼슘(생석회 원료)을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 25분 동안 교반한 다음 300 μm 스크린을 통해 걸렀다.

[0353] 얻어진 석회유를 스테인레스 스틸 반응기로 옮기고, 석회유를 50℃로 냉각하였다. 이어서 공기/CO₂ 혼합물(26 부피% CO₂)을 도입하여 석회유를 탄산화하였다. 탄산화 단계 동안, 1400 rpm의 속도로 반응 혼합물을 교반하였다. 반응의 속도론을 온라인 pH 및 전도도 측정으로 모니터링하였다.

[0354] 중합체의 사용량 및 얻어진 석회유 및 수성 PCC 현탁액의 특성을 아래 표 9 및 10에 나타낸다.

	샘플 16 (comp)	샘플 17	샘플 18 (comp)
중합체	--	P10	P10
소화 첨가제	A1	A1	--
T _{max} 소화 [°C]	74	100	99.8
고형분 함량 [wt.-%]	16.5	30.1	31.0
브룩필드 점도 [mPa·s]	31	386	550

표 9: 실시예 5의 생성된 석회유의 특성(comp: 비교예)

[0355]

	샘플 16 (comp)	샘플 17	샘플 18 (comp)
비탄산화 시간 [min/kg Ca(OH) ₂]	45	47	46
고형분 함량 [wt.-%]	20.6	39.1	38.4
입도 d ₅₀ [μm]	1.49	1.40	1.23
pH	7.6	8.6	8.9
8일 후 pH	10.3	10.6	11.1
브룩필드 점도 [mPa·s]	25	328	1080

표 10: 실시예 5의 얻어진 PCC 수성 현탁액의 특성(comp: 비교예)

[0356]

[0357] 표 10에 나타난 결과는 본 발명 방법이 비탄산화 시간을 부여하지 않고 얻어진 PCC 슬러리의 고형분 함량 및 그렇게 얻어진 PCC 입자의 특성을 증가시킬 수 있음을 보여준다.

[0358] 실시예 6

[0359] 40~41℃의 처음 온도에서 산화칼슘의 총량을 기준으로 0.2 중량%의 중합체 P1(존재하는 경우)과 산화칼슘의 총량을 기준으로 0.15 중량%의 소화 첨가제와 물을 기계적 교반하에 혼합함으로써 석회유를 제조하였다(소화 첨가제 및 중합체의 양 및 사용된 소화 첨가제는 아래 표 11에 나타냄). 이어서, 산화칼슘(생석회 원료)을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 25분 동안 교반한 다음 200 μm 스크린을 통해 걸렀다.

[0360] 얻어진 석회유를 스테인레스 스틸 반응기로 옮기고, 석회유를 50℃로 냉각하였다. 이어서 공기/CO₂ 혼합물(26 부피% CO₂)을 도입하여 석회유를 탄산화하였다. 탄산화 단계 동안, 1400 rpm의 속도로 반응 혼합물을 교반하였다. 반응의 속도론을 온라인 pH 및 전도도 측정으로 모니터링하였다.

[0361] 제조된 석회유 및 수성 PCC 현탁액의 특성을 아래 표 11 및 12에 나타낸다.

샘플	소화 첨가제	중합체	고형분 함량 [wt.-%]	브룩필드 점도 [mPa·s]
19 (comp)	A1	--	13.6	32
20	A1	P1	26.0	275
21	A2	P1	26.5	220
22	A3	P1	27.1	371
23	A4	P1	25.6	327
24	A5	P1	25.9	266
25	A6	P1	26.4	393
26	A7	P1	25.0	273

[0362] 표 11: 실시예 6의 생성된 석회유의 특성(comp: 비교예)

샘플	탄산화 시간 [min/kg Ca(OH) ₂]	고형분 함량 [wt.-%]	d ₅₀ [μm]	SSA [m ² /g]	pH	브룩필드 점도 [mPa·s]	
19 (comp)		50	18.5	1.82	4.7	7.6	34
20		52	32.7	1.26	8.8	7.6	637
21		47	32.9	1.45	6.3	8.2	383
22		50	33.3	1.43	5.2	8.4	341
23		49	31.8	1.35	6.7	8.6	336
24		44	31.0	1.52	6.9	7.4	228
25		48	32.4	1.36	6.7	7.6	406
26		60	33.5	1.25	7.6	7.5	685

[0363] 표 12: 실시예 6의 얻어진 PCC 수성 현탁액의 특성(comp: 비교예)

[0364] 표 12에 정리한 결과는 탄산화의 속도론이 본 발명 방법을 이용하는 것에 의해 변화되지 않거나 또는 심지어 약간 가속될 수 있음을 확인해 준다(샘플 24 참조). 모든 발명 샘플의 PCC 현탁액 및 석회유(샘플 20 내지 26)는 높은 고형분 함량에서 낮은 점도를 나타내었다.

[0365] 실시예 7

[0366] 약 40℃의 처음 온도에서 1800 리터의 물을 소화 첨가제로서 천연 당(A2) 및 산화칼슘의 총 중량을 기준으로 0.15 중량%의 중합체 P1과 기계적 교반하에 혼합함으로써 석회유를 제조하였다(소화 첨가제의 양은 아래 표 13에 나타냄). 이어서, 370 kg의 산화칼슘(생석회 원료)을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 50 rpm에서 30분 동안 교반하였다. 80℃의 소화 온도를 초과하지 않도록 주의하였다.

[0367] 얻어진 석회유를 스테인레스 스틸 반응기로 옮기고, 석회유를 31~35℃의 온도로 냉각하였다. 이어서 공기/CO₂ 혼합물(200 Nm³/h 및 11 부피% CO₂)을 도입하여 석회유를 탄산화하였다. 탄산화 단계 동안, 200 rpm의 속도로 반응 혼합물을 교반하였다. 반응의 속도론을 온라인 pH 및 전도도 측정으로 모니터링하였다.

[0368] 얻어진 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액을 45 μm 스크린을 통해 걸러 PCC를 분리하였다. 제조된 수성 PCC 현탁액 및 얻어진 PCC의 특성을 아래 표 13에 나타낸다.

샘플	27	28
소화 첨가제 양 [wt.-%/wt. CaO]	0.25	0.20
탄산화 출발 온도 [°C]	35	31
탄산화 반응 시간 [min]	635	452
고형분 함량	28.6	27.5
d ₅₀ [μm]	0.97	1.03
SSA [m ² /g]	13.6	17.0
pH	7.6	7.6
브룩필드 점도 [mPa·s]	400	230

[0369] 표 13: 실시예 7의 얻어진 PCC 수성 현탁액 및 PCC의 특성

[0370] 표 13에 정리된 결과는 본 발명 방법에 의해 높은 고형분 함량에서 낮은 점도를 갖는 PCC 현탁액이 얻어질 수 있음을 확인한다.

[0371] 실시예 8

[0372] 약 40℃의 처음 온도에서 1800 리터의 물을 소화 첨가제로서 천연 당(A2) 및 산화칼슘의 총 중량을 기준으로 0.15 중량%의 중합체 P1과 기계적 교반하에 혼합함으로써 석회유를 제조하였다(소화 첨가제의 양은 아래 표 14에 나타냄). 이어서, 370 kg의 산화칼슘(생석회 원료)을 첨가하였다. 얻어진 혼합물을 50 rpm에서 30분 동안 교반하였다. 80℃의 소화 온도를 초과하지 않도록 주의하였다.

[0373] 얻어진 석회유를 스테인레스 스틸 반응기로 옮기고, 석회유를 31~35℃의 온도로 냉각하였다. 이어서 공기/CO₂ 혼합물(200 Nm³/h 및 11 부피% CO₂)을 도입하여 석회유를 탄산화하였다. 탄산화 단계 동안, 200 rpm의 속도로 반응 혼합물을 교반하였다. 반응의 속도론을 온라인 pH 및 전도도 측정으로 모니터링하였다.

[0374] 얻어진 침강 탄산칼슘의 수성 현탁액을 45 μm 스크린을 통해 걸러 PCC를 분리하였다. 제조된 수성 PCC 현탁액 및 얻어진 PCC의 특성을 아래 표 14에 나타낸다.

샘플	29	30	31
소화 첨가제 양 [wt.-%/wt. CaO]	0.25	0.20	0.20
탄산화 출발 온도 [°C]	35	31	35
탄산화 반응 시간 [min]	522	457	491
고형분 함량	26.6	27.7	27.8
d ₅₀ [μm]	1.14	1.20	1.27
SSA [m ² /g]	13.6	11.0	9.3
pH	8.4	8.2	8.1
브룩필드 점도 [mPa·s]	450	286	220

[0375] 표 14: 실시예 8의 얻어진 PCC 수성 현탁액 및 PCC의 특성

[0376] 표 14에 정리된 결과는 본 발명 방법에 의해 높은 고형분 함량에서 낮은 점도를 갖는 PCC 현탁액이 얻어질 수 있음을 확인한다.

도면

도면1

