

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷

C01F 11/18
C08F 20/06
B02C 23/06

(11) 공개번호 10-2005-0103979

(43) 공개일자 2005년11월01일

(21) 출원번호 10-2005-7016785

(22) 출원일자 2005년09월08일

번역문 제출일자 2005년09월08일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/002242

(87) 국제공개번호 WO 2004/080899

국제출원일자 2004년03월05일

국제공개일자 2004년09월23일

(30) 우선권주장 103 11 617.6 2003년03월14일 독일(DE)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트
독일 데-67056 루드빅샤펜

(72) 발명자 미홀 카트린
독일 67063 루드빅샤펜 마리엔슈트라쎄 18
고취 미카엘
독일 68167 만하임 케퍼탈러 슈트라쎄 65
리거 옌스
독일 67069 루드빅샤펜 바트가쎄 23
슈미트 카티
독일 67063 루드빅샤펜 야콥-빈더-슈트라쎄 16

(74) 대리인 김성기
김진희

심사청구 : 없음

(54) 탄산칼슘용 분쇄 조제로서의 폴리아크릴산의 용도

요약

본 발명은 탄소 원자가 2개 이상인 황 함유 유기 말단기를 포함하고, 평균 분자량 M_w 가 5,000~30,000 g/몰이며, 알칼리 금속 수산화물 및 암모니아로 이루어진 균으로부터 선택된 염기로 적어도 부분적으로 중화된 폴리아크릴산의, 탄산칼슘의 습식 분쇄(milling)용 조제로서의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 폴리아크릴산의 존재 하에 탄산칼슘을 습식 분쇄하여 제조한 미립자 탄산칼슘의 수성 현탁액에 관한 것이다.

색인어

황 함유 유기 말단기, 습식 분쇄 조제, 탄산칼슘, 폴리아크릴산

명세서

기술분야

본 발명은 탄소 원자가 2개 이상인 황 함유 유기 말단기를 포함하고, 평균 분자량 M_w 가 5,000~30,000 g/mol이며, 알칼리 금속 수산화물 및 암모니아로 이루어진 균으로부터 선택된 염기로 적어도 부분적으로 중화된 폴리아크릴산의, 탄산칼슘의 습식 분쇄(milling)용 조제로서의 용도에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 이들 폴리아크릴산의 존재 하에 탄산칼슘의 습식 분쇄로 제조한 미분된 탄산칼슘의 수성 현탁액에 관한 것이다.

배경기술

수성 탄산칼슘 현탁액은, 폴리카르복실레이트를 분쇄 조제로서 사용한 천연 탄산칼슘의 습식 분쇄로 일반적으로 제조한다. 그러한 탄산칼슘 현탁액은 제지 및 표면 코팅 산업에서 충전제 및 백색 안료로서 사용된다. 양호한 성능 특성을 위해서는 분쇄된 안료가 고도로 미세해야 하는 데, 이것은 매우 짧은 분쇄 시간 내에 실현되어야 한다. 또한, 분쇄 공정과 추가의 처리 공정 사이에 몇일 동안 정치해야 하는 경우도 흔히 있는 일이기 때문에 안료 현탁액은 저장 수명이 양호해야 하며, 이 기간 동안 현탁액은 압송가능(pumpable)해야 한다.

JP-A-2000-281959호는 말단 기들이 다르고 염기 혼합물로 중화된 아크릴산 단독중합체 및 공중합체를 사용한 탄산칼슘 습식 분쇄 방법을 개시한다. 바람직한 중합체는 평균 분자량 M_w 가 4,000~10,000 g/mol이고, 혼합형 알칼리 토금속/알칼리 금속 염으로서 존재한다.

EP-A-113 048호는 고체 이동상 중 황 함유 조절제의 존재 하에 폴리아미드 분말로부터 제조되고, 여러 용도, 특히 무기 안료용 분쇄 조제로서 권장되는 저 분자량의 부분 중화된 아크릴산의 단독중합체 및 공중합체(1,000 g/mol 범위 내의 M_w)를 개시한다.

EP-A-313 483호는 석회의 수성 분쇄를 위한, 평균 분자량 M_w 가 7,000 g/mol 이하인 아크릴산 단독중합체 및 공중합체의 나트륨염의 용도를 개시한다. 분자량 범위가 200~1900 g/mol인 중합체가 청구되고 있지만, 각 경우에 중합시 사용된 조절제에 관한 정보는 제시되어 있지 않다.

또한, DE-A-40 04 953호는 탄산칼슘용 분쇄 조제 및 분산제로서 아크릴산의 단독중합체 및 공중합체를 개시하는데, 이들 중합체는 중합 전에 수산화칼슘을 첨가하고 중합 후에 수산화나트륨 용액을 첨가하여 중화시킨다.

DE-A-36 20 149호는 과산화수소, 황산철(II) 및 머캅토에탄올을 포함하는 개시체계를 사용한 아크릴산 단독중합체 및 특히 공중합체의 제조와, 중화되지 않은 중합체의 분산제로서의 용도를 개시한다.

마지막으로, US-B-6 395 813호는 평균 분자량 M_w 가 2,000~5,800 g/mol인 포스포네이트 말단의 아크릴산 단독중합체 및 공중합체의 탄산칼슘용 분산제로서의 용도를 개시한다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 분쇄 효율이 양호하고, 우수한 안정성의 탄산칼슘 현탁액을 제공하는 탄산칼슘의 습식 분쇄용 분쇄 조제를 제공하는 것이다.

본 발명자들은, 탄소 원자가 2개 이상인 황 함유 유기 말단기를 포함하고, 평균 분자량 M_w 가 5,000~30,000 g/mol이며, 알칼리 금속 수산화물 및 암모니아로 이루어진 균으로부터 선택된 염기로 적어도 부분적으로 중화된 폴리아크릴산을 탄산칼슘의 습식 분쇄용 조제로서 사용하면 상기한 바와 같은 목적이 실현되는 것을 발견하였다.

또한, 본 발명자들은 이들 폴리아크릴산의 존재 하에 탄산칼슘을 습식 분쇄하여 제조되거나 또는 이들 폴리아크릴산을 0.1~2 중량% 포함하는, 미분된 탄산칼슘 수성 현탁액을 발견하였다.

본 발명에 따라 사용할 폴리아크릴산은 바람직하게는, 황 함유 유기 말단기로서, 히드록실, 아미노 및/또는 카르복실로 치환될 수 있고, 모두 2~20개, 바람직하게는 2~12개의 탄소 원자를 가지며, 직쇄 또는 분지쇄인 알킬티오기를 포함한다.

특히 적절한 알킬티오기는 ω -위치에서 히드록실 또는 카르복실로 치환된 것들이다.

구체적인 예는 2-히드록시에틸티오, 3-히드록시프로필티오, 4-히드록시부틸티오, 6-히드록시헥실티오, 카르복시메틸티오, 2-카르복시에틸티오, 도데실티오 및 tert-도데실티오이며, 카르복시메틸티오가 바람직하고, 2-히드록시에틸티오가 특히 바람직하다.

본 발명에 따라 사용할 폴리아크릴산은 평균 분자량 M_w 가 5,000~30,000 g/mol, 바람직하게는 7,500~20,000 g/mol 이다.

본 발명에 따라 사용할 폴리아크릴산은 알칼리 금속 수산화물 및 암모니아로 이루어진 군에서 선택된 염기로 적어도 부분적으로 중화된다.

수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 암모니아가 중화에 특히 적절하고, 수산화나트륨 및 암모니아가 바람직하며, 수산화나트륨이 특히 바람직하다.

본 발명에 따라 사용할 폴리아크릴산은 중화도가 바람직하게는 50~100%, 특히 70~100%이다.

본 발명에 따라 사용할 폴리아크릴산은 아크릴산의 자유 라디칼 중합으로 얻을 수 있다. 모든 공지된 자유 라디칼 중합 방법, 예컨대 용액 중합, 에멀션 중합, 침전 중합, 현탁 중합 및 괴상 중합을 이러한 목적에 사용할 수 있다.

수중 용액 중합이 바람직하며, 단량체 농도는 구체적으로 10~70 중량%, 특히 20~60 중량%이다.

적절한 중합 개시제는 중합 조건 하에서 자유 라디칼을 형성하는 통상의 화합물이며, 열 활성화 가능한 개시제가 바람직하다. 그 예는 다음과 같다:

무기 퍼옥소 화합물, 예컨대 퍼옥소디설페이트 (예, 리튬, 칼륨 및 암모늄 퍼옥소디설페이트, 특히 나트륨 퍼옥소디설페이트(과황산나트륨)), 퍼옥소설페이트, 퍼카르보네이트 및 과산화수소;

유기 퍼옥소 화합물, 예컨대 디아세틸 퍼옥시드, 디옥타노일 퍼옥시드, 디데카노일 퍼옥시드, 디라우로일 퍼옥시드, 디벤조일 퍼옥시드, 비스(o-톨릴)퍼옥시드, 숙시닐 퍼옥시드, 디-tert-부틸 퍼옥시드, 디아밀 퍼옥시드, 디라우릴 퍼옥시드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥시드, 아세틸아세톤 퍼옥시드, tert-부틸 퍼아세테이트, tert-부틸 퍼말레에이트, tert-부틸 퍼이소부티레이트, tert-부틸 퍼피발레이트, tert-아밀 퍼피발레이트, tert-부틸 퍼옥타노에이트, tert-부틸 퍼네오데카노에이트, tert-부틸 퍼-2-에틸헥사노에이트, tert-부틸 퍼벤조에이트, tert-부틸 히드로퍼옥시드, 쿠밀 히드로퍼옥시드, tert-부틸 퍼옥소-2-에틸헥사노에이트, 디이소프로필 퍼옥소디카르바메이트, 디시클로헥실 퍼옥소디카르바메이트 및 디시클로헥실 퍼옥소디카르보네이트;

아조 화합물, 예컨대 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드, 2-(카르바모일아조)이소부티로니트릴 및 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산).

개시제를 단독으로 또는 혼합물 형태로 사용할 수 있다. 통상의 사용량은 각 경우에 아크릴산 단량체를 기준으로 0.05~15 중량%, 바람직하게는 0.5~7 중량%이다.

환원성 화합물이 화학양론적 양보다 소량으로 존재하는, 산화환원 촉매와 개시제의 조합도 적절하다. 그러한 산화환원 촉매의 예는 전이 금속염, 예컨대 황산철(II), 염화코발트(II), 황산니켈(II), 염화구리(I), 아세트산망간(II) 및 아세트산바나듐(II)이다.

본 발명에 따라 사용할 폴리아크릴산의 제조시 사용되는 조절제는 상기 상세히 개시된 황 함유 말단기의 중합체 내로의 도입을 유도하는 황 함유 화합물이다. 예로는 머캅토에탄올, 머캅토프로판올, 머캅토티탄올, 머캅토헥산올, 티오글리콜산, 도데실머캅탄 및 tert-도데실머캅탄이 있으며, 머캅토에탄올이 특히 바람직하다.

일반적으로, 각 경우에 아크릴산 단량체를 기준으로 조절제 0.5~35 몰%, 특히 3~20 중량%가 사용된다.

중합 온도는 일반적으로 70~150°C, 바람직하게는 80~130°C이다. 특히 바람직하게는, 반응 혼합물을 비등시키면서 절차를 진행한다.

중합은 대기, 감압 또는 초대기압에서 실시할 수 있지만, 자발압(일반적으로 1~5 bar) 하에 폐쇄계에서 실시하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따라 사용할 폴리아크릴산의 제조에 있어서, 수중 조절제 및 아크릴산을 초기에 취한 다음 반응 온도로 가열하고 개시제를 첨가하여 중합을 개시하는 절차를 채용할 수 있다. 그러나, 수중 조절제 만을 초기에 취하고, 가열 후에 아크릴산 및 개시제를 별도로 첨가할 수 있다. 특히, 각각의 경우에 별도로 전부 한번에, 회분식으로 또는 바람직하게는 연속하여, 조절제와 아크릴산 및 개시제 모두를 중합 온도로 가열된 물에 첨가하여 중합을 실시할 수 있다.

산소의 부재 하에, 특히 비활성 기체 대기(예, 질소)에서 중합을 실시하는 것이 좋다. 중합 과정에서 반응물을 잘 혼합할 것이 권장된다.

본 발명에 따라 사용할 폴리아크릴산은 적어도 부분적으로 중화된 형태로 사용된다. 따라서, 이들을 중합이 완료된 후에 암모니아, 또는 특히 수산화나트륨 용액과 반응시키는 것이 바람직하다. 그러나, 중합 전에 아크릴산을 완전히 또는 부분적으로 중화시킬 수 있다.

본 발명에 따라 사용할 폴리아크릴산은 고형분 함량이 대개 10~70 중량%, 바람직하게는 20~60 중량%인 수용액으로서 얻어지며, 분쇄 조제로서 이들 용액의 형태로 사용되는 것이 일반적이다.

본 발명에 따라 사용할 폴리아크릴산은 탄산칼슘의 습식 분쇄용 조제로서 매우 유용하다.

탄산칼슘은 석회석, 백악 또는 대리석과 같은 천연 형태로 존재하거나, 또는 침강성 탄산칼슘과 같은 합성 형태로 존재할 수 있다.

분쇄는 수성 현탁액 중에서 연속식 또는 회분식으로 실시한다. 현탁액 중 탄산칼슘 함량은 대개 ≥ 50 중량%, 바람직하게는 ≥ 60 중량%, 특히 바람직하게는 ≥ 70 중량%이다.

일반적으로, 각 경우에 현탁액 중에 포함된 탄산칼슘을 기준으로 본 발명에 따라 사용할 폴리아크릴산 0.1~2 중량%, 바람직하게는 0.3~1.5 중량%가 사용된다.

본 발명에 따라 사용할 폴리아크릴산의 보조 하에, 특별히 미분된 탄산칼슘(표면 코팅을 위해, 입자의 90% 이상이 일반적으로 $< 2 \mu\text{m}$)의 현탁액을 짧은 분쇄 시간 내에 문제 없이 얻을 수 있다.

본 발명에 따라 얻은 탄산칼슘 현탁액은 레올로지 성질이 우수하고, 24시간 저장 후에도 압송가능하다.

신규한 탄산칼슘 현탁액은 제지 및 표면 코팅에서의 백색 안료로서, 열가소제에서의 충전제로서 매우 유용하다. 필요에 따라, 사용 전에 각종 건조 방법, 예컨대 분무 건조법, 드럼 건조법 또는 패들(paddle) 건조법으로 분말 형태로 전환시킬 수 있다.

실시에

A) 폴리아크릴산의 제조

제조된 폴리아크릴산에 대해 제시된 평균 분자량 M_w 는 표준 폴리아크릴레이트를 사용하여 수성상에서 겔 침투 크로마토그래피로 측정하였다.

표 1에 언급된 분리 재료를 포함하는 4개의 분리 컬럼(각 경우 내경 7.8 mm, 각 경우 길이 30 cm, 각 경우 컬럼 온도 35°C)의 조합을 사용하였다.

표 1.

| 컬럼 번호 | 분리 재료 | 폴리에틸렌 옥사이드 컷오프(cut-off) |
|-------|----------------------------|-------------------------|
| 1 | TSK G5000 PW xl | 4 000 내지 1 000 000 |
| 2 | Waters Ultrahydrogel 1 000 | 1 000 000 |
| 3 | Waters Ultrahydrogel 500 | 400 000 |
| 4 | Waters Ultrahydrogel 500 | 400 000 |

사용된 용리제는, 염화나트륨 0.15 mol/l 및 아지드화나트륨 0.01 mol/l을 첨가한 증류수 중 pH 7의 0.008 M TRIS 완충액 (트리스(히드록시메틸)아미노메탄, 님슈타트의 머크 제품)이었다.

각각의 경우에 샘플 용액(폴리아크릴산 1.5 g/l) 400 μl을 주입하였다.

유속은 0.5 ml/분이었다. 이 유속에서 분리 컬럼의 조합의 이론단의 수는 37,000이었다.

사용된 검출기는 ERMA로부터 입수한 회절 굴절계 ERC 7510이었다.

유량 39.6 ml(M(Na-PAA) 약 642) (적분 한계)를 얻은 후에 평가를 종료하였다. 얻은 크로마토그램 적분을 ±3%의 정확도로 DIN 55672-1를 기초로 실시하였다.

실시예 1

증류수 21.00 kg을 처음에, 교반기, 질소 공급물 및 계량 장치가 구비된 내압성 반응기에 넣고, 질소를 공급하면서 100℃의 내부 온도로 가열하였다. 이후, 3종의 별도 공급물을 연속하여, 즉 아크릴산 40.00 kg과 증류수 7.00 kg의 혼합물을 4시간 동안 첨가하고, 과황산나트륨 0.4 kg과 증류수 4.00 kg의 혼합물을 4.5시간 동안 첨가하고, 머캅토에탄올 2.00 kg을 3.75시간 동안 첨가하였다. 과황산나트륨의 공급이 완료된 후에, 80℃로 냉각하고, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 디히드로클로라이드 0.045 kg 및 증류수 1.47 kg의 혼합물을 30분 동안 연속 계량하였다. 80℃에서 1시간 더 교반한 후에, 50 중량% 농도의 수산화나트륨 용액 42.00 kg을 첨가하여 pH를 7.0으로 하고, 냉각시켜 온도를 ≤80℃에서 유지하였다. 50 중량% 농도의 과산화수소 용액 0.420 kg을 80℃에서 1시간 동안 계량하고, 2시간 더 계속 교반하였다.

평균 분자량 M_w 가 10,100 g/몰인 폴리아크릴산 나트륨염의 거의 무색 투명한 용액을 얻었다(용액의 고형분 함량: 46.7 중량%).

실시예 2

본 절차는, 50 중량% 농도의 수산화나트륨 용액 33.60 kg을 첨가하고 pH를 6.7로 하여 생성된 폴리아크릴산을 80%만 중화시킨 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차와 유사하였다.

평균 분자량 M_w 가 10,100 g/몰인 부분적으로 중화된 폴리아크릴산의 거의 무색 투명한 용액을 얻었다(용액의 고형분 함량: 50.0 중량%).

실시예 3

본 절차는, 과황산나트륨 0.2 kg 및 머캅토에탄올 0.4 kg만을 사용하고 실시예 1에서와 같이 계량한 것을 제외하고는 실시예 1의 절차와 유사하였다.

평균 분자량 M_w 가 15,500 g/몰인 폴리아크릴산 나트륨염의 거의 무색 투명한 용액을 얻었다(용액의 고형분 함량: 46.3 중량%).

비교예 C1

증류수 376.0 g을 처음에, 교반기, 질소 공급물 및 계량 장치가 구비된 내압성 반응기에 넣고, 질소를 공급하면서 100℃의 내부 온도로 가열하였다. 이후, 3종의 별도 공급물을 연속하여, 즉 아크릴산 642.0 g을 5 시간 동안, 7 중량% 농도의 과황산나트륨 용액 92.0 g을 5.25 시간 동안, 머캅토에탄올 80.6 g을 4.75 시간 동안 첨가하였다. 과황산나트륨 공급을 완료한 후에, 추가의 15분 동안 교반을 실시하고, 80℃로 냉각하고, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드 1.31 g 및 증류수 23.0 g의 혼합물을 10분 동안 연속 계량하였다. 80℃에서 1 시간 더 교반한 후에, 50 중량% 농도의 수산화나트륨 용액 589.5 g을 첨가하여 pH를 7.5로 하고, 냉각시켜 온도를 $\leq 80^\circ\text{C}$ 에서 유지하였다. 이어서, 50 중량% 농도의 과산화수소 용액 21.0 g을 80℃에서 1 시간 동안 계량하고, 4시간 더 계속 교반하였다.

평균 분자량 M_w 가 2,500 g/mol인 폴리아크릴산 나트륨염의 거의 무색 투명한 용액을 얻었다(용액의 고형분 함량: 46.1 중량%).

비교예 C2

증류수 350 g을 처음에, 교반기, 질소 공급물 및 계량 장치가 구비된 내압성 반응기에 넣고, 질소를 공급하면서 100℃의 내부 온도로 가열하였다. 이후, 3종의 별도 공급물을 연속하여, 즉 아크릴산 530.0 g을 3 시간 동안, 40 중량% 농도의 중아황산나트륨 수용액 133 g을 3 시간 동안, 10 중량% 농도의 과황산나트륨 수용액 154 g을 3.25 시간 동안 첨가하였다. 과황산나트륨 공급을 완료한 후에, 50 중량% 농도의 수산화나트륨 용액 580 g을 중화(pH 7.5)를 위해 3 시간 동안 연속으로 첨가하였다.

말단 아황산기를 갖고 평균 분자량 M_w 가 12,000 g/mol인 폴리아크릴산 나트륨염의 거의 무색 투명한 용액을 얻었다(용액의 고형분 함량: 46.2 중량%).

비교예 C3

증류수 41.53 g, 이소프로판올 235.34 g 및 50 중량% 농도의 과산화수소 용액 12.73 g을 처음에, 교반기, 질소 공급물 및 계량 장치가 구비된 내압성 반응기에 넣었다. 폐쇄된 반응기를 배기시키고, 120℃의 내부 온도로 가열하였다. 이후, 2종의 별도의 공급물을 연속하여, 즉 아크릴산 560.32 g, 이소프로판올 275.44 g 및 물 48.63 g의 혼합물을 6 시간 동안 첨가하고, 50 중량% 농도의 과산화수소 용액 25.91 g을 8 시간 동안 첨가하였다. 이후, 80℃로 냉각하고, 이소프로판올을 증류시킨 후에, 증기 증류를 실시하였다. 50 중량% 농도의 수산화나트륨 용액 570 g을 첨가하여 pH를 7.3으로 하고, 증류수를 첨가하여 약 50%의 고형분 함량을 얻었다.

말단 이소프로폭시기를 갖고 평균 분자량 M_w 가 4,000 g/mol인 폴리아크릴산 나트륨염의 거의 무색 투명한 용액을 얻었다(용액의 고형분 함량: 49.6 중량%).

비교예 C4

증류수 450 g 및 50 중량% 농도의 인산 5.13 g을 처음에, 교반기, 질소 공급물 및 계량 장치가 구비된 내압성 반응기에 넣고, 질소를 공급하면서 내부 온도 100℃로 가열하였다. 이후, 3종의 별도의 공급물을 연속하여, 즉 아크릴산 856.5 g과 증류수 150 g의 혼합물을 4 시간 동안, 과황산나트륨 8.57 g과 증류수 85.70 g의 혼합물을 4 시간 동안, 머캅토에탄올 37 g을 3.75 시간 동안 첨가하였다. 과황산나트륨의 첨가를 완료한 후에, 80℃로 냉각하고, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드 0.966 g과 증류수 31.5 g의 혼합물을 30분 동안 연속 계량하였다. 이후, 80℃에서 1시간 더 교반한 후에, 중화를 위해서, 처음에는 50 중량% 농도 수산화나트륨 용액 381 g을 1 시간 동안 첨가한 다음, 수산화칼슘 131 g과 물 301 g의 현탁액을, 마찬가지로 1 시간 동안 첨가하고, 마지막으로, 50 중량% 농도의 수산화나트륨 용액 301 g을 첨가하여 pH를 7.3으로 하였으며, 냉각시켜 온도를 $\leq 80^\circ\text{C}$ 에서 유지하였다. 이후, 50 중량% 농도의 과산화수소 용액 11.3 g을 80℃에서 1 시간 동안 계량하고, 2시간 더 계속 교반하였다.

평균 분자량 M_w 가 4,500 g/mol인 폴리아크릴산의 혼합형 칼슘/나트륨 염(몰비 70:30)의 약간 탁한 연갈색 용액을 얻었다(용액의 고형분 함량: 45.0 중량%).

B) 얻어진 폴리아크릴산의 용도

분쇄 조제로서의 제조된 폴리아크릴산을 테스트하기 위해서, 각 경우에 탄산칼슘(Marble Flour, Imerys) 200 g, 물 76.7 g 및 폴리아크릴산 1.67 g을 처음에 열안정한 500 ml 이중벽 용기에 넣었다. 이 후, 유리 비드(1 mm 직경) 473 g을 첨가하고, 스페툴라를 사용하여 교반하였다. 폴리아미드 이중 분쇄 디스크가 구비된 Dispermat AE-C 타입(제조사 VMA-Getzmann) 분쇄 장치를 사용하여 4,000 rpm에서 분쇄하였다. 분쇄 시간은 90분이었다. 분쇄 과정에서, 수돗물을 이용하여 이중벽 용기를 자동온도조절하였다. 분쇄 후에, 자기(porcelain) 흡인 여과기를 이용하여 780 μm 필터 상에서 슬러리를 여과시켜 유리 비드를 분리해내었다. Brookfield 점도계 DV II를 이용하여 슬러리의 점도를 직후 및 24시간 후에 측정하였다. 또한, 분쇄된 탄산칼슘 안료의 입도는, Malvern Master Sizer 타입의 장치를 사용하여 레이저 회절로 측정하였으며, < 2 μm인 입자의 비율(%)이 제시되어 있다.

안료 입자의 90% 이상의 입도가 < 2 μm이고 24 시간 저장한 후에도 압송가능한 안료 현탁액의 경우에는, 종이 코팅 슬립에서 양호한 성능 특성이 나타난다.

분쇄 실험 결과는 표 2에 제시되어 있다. 점도가 언급되지 않은 것은, 점도가 너무 높아 측정이 불가능한 경우였다.

표 2.

| 실시예로부터 얻은 중합체 | 고형분 함량(중량%) | 입도 < 2 μm | 점도(mPas) | | 24 h 후 외관 |
|---------------|-------------|-----------|----------|--------|-----------|
| | | | 직후 | 24 h 후 | |
| 1 | 72.0 | 96% | 340 | 1400 | 유체 |
| 2 | 71.5 | 94% | 330 | 1350 | 유체 |
| 3 | 71.8 | 92% | 400 | 1630 | 유체 |
| C1 | 71.5 | 75% | 2200 | - | 압송 불가능 |
| C2 | 72.0 | 60% | 1800 | - | 압송 불가능 |
| C3 | 72.1 | 77% | 3323 | - | 압송 불가능 |
| C4 | 71.5 | 83% | 800 | 1800 | 점성 |

(57) 청구의 범위

청구항 1.

탄소 원자가 2개 이상인 황 함유 유기 말단기를 포함하고, 평균 분자량 M_w 가 5,000~30,000 g/몰이며, 알칼리 금속 수산화물 및 암모니아로 이루어진 군으로부터 선택된 염기로 적어도 부분적으로 중화된 폴리아크릴산의, 탄산칼슘의 습식 분쇄(milling)용 조제로서의 용도.

청구항 2.

제1항에 있어서, 폴리아크릴산은 황 함유 유기 말단기로서 히드록실, 아미노 및/또는 카르복실로 치환될 수 있고 모두 합하여 2~20개의 탄소 원자를 갖는 알킬티오기를 포함하는 것인 용도.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, 폴리아크릴산은 황 함유 유기 말단기로서 ω-위치에서 히드록실 또는 카르복실로 치환된 알킬티오기를 포함하는 것인 용도.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 폴리아크릴산은 황 함유 유기 말단기로서 2-히드록시에틸티오기를 포함하는 것인 용도.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 하나의 항에 있어서, 폴리아크릴산은 평균 분자량 M_w 가 7,500~20,000 g/mol인 용도.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 폴리아크릴산은 수산화나트륨 또는 암모니아에 의해 적어도 부분적으로 중화되는 것인 용도.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 하나의 항에 있어서, 폴리아크릴산의 중화도가 50~100%인 용도.

청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 기재된 폴리아크릴산의 존재 하에 탄산칼슘의 습식 분쇄로 제조한, 미분된 탄산칼슘의 수성 현탁액.

청구항 9.

탄산칼슘의 양을 기준으로, 제1항 내지 제7항 중 어느 하나의 항에 기재된 폴리아크릴산 0.1~2 중량%를 포함하는, 미분된 탄산칼슘의 수성 현탁액.