

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2024-0070578
(43) 공개일자 2024년05월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01F 5/24 (2006.01) C01F 11/18 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C01F 5/24 (2013.01)
C01F 11/185 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-7012538
(22) 출원일자(국제) 2022년09월29일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2024년04월16일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/077136
(87) 국제공개번호 WO 2023/052516
국제공개일자 2023년04월06일

(30) 우선권주장
21200137.4 2021년09월30일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
움야 인터내셔널 아게
스위스 체하-4665 오프트링엔 바슬러슈트라쎄 42

(72) 발명자
이폴리토 파비오
스위스 4803 보르템발트 퀴라인베크 12
겔리 디안느
프랑스 68300 생 루이 뒤 드 미셸펠당 4

(74) 대리인
양영준, 육인환

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 습식 분쇄 미네랄 물질의 제조 방법**(57) 요약**

a) 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 제공하는 단계로서, 여기서 수성 현탁액은 8.0 이상의 pH 값을 갖는 것인 단계; b) 적어도 1종의 수산화물 염기를 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 첨가하는 단계; c) 단계 b) 동안에 및/또는 후에 수성 현탁액을 습식 분쇄하여 습식 분쇄 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 수득하는 단계를 포함하고, 여기서 습식 분쇄는 적어도 1종의 분산제의 존재 하에 수행되고, 여기서 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 수득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.10 더 높은 pH 값을 갖는 것인, 습식 분쇄 미네랄 물질의 제조 방법이 제공된다.

(52) CPC특허분류

C09C 1/021 (2013.01)

C09C 1/028 (2013.01)

C01P 2004/61 (2013.01)

C01P 2006/22 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

습식 분쇄 미네랄 물질의 제조 방법이며,

a) 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 제공하는 단계로서, 여기서 수성 현탁액은 8.0 이상의 pH 값을 갖는 것인 단계;

b) 적어도 1종의 수산화물 염기를 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 첨가하는 단계;

c) 단계 b) 동안에 및/또는 후에 수성 현탁액을 습식 분쇄하여 습식 분쇄 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 획득하는 단계

를 포함하고,

여기서 습식 분쇄는 적어도 1종의 분산제의 존재 하에 수행되고,

여기서 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액의 pH 값은 단계 b)에서 9.60 초과 내지 11.90의 범위의 값으로 증가되고,

여기서 단계 c)에서 획득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 획득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.10 더 높은 pH 값을 갖고,

여기서 단계 c)에서 획득된 수성 현탁액은 9.30 이상의 pH 값을 갖는 것인

방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 미네랄 물질이 탄산마그네슘- 및/또는 탄산칼슘-함유 물질이고, 바람직하게는 탄산칼슘-함유 물질의 총 중량을 기준으로 적어도 50.0 wt%의 탄산칼슘 함량을 갖는 탄산칼슘-함유 물질인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액이 수성 현탁액의 총 중량을 기준으로 적어도 10.0 wt%, 바람직하게는 적어도 50.0 wt%, 더 바람직하게는 적어도 70.0 wt%, 가장 바람직하게는 적어도 75.0 wt%의 고형분 함량을 갖는 것인 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액이 습식 분쇄 단계 c) 동안에 존재하는 적어도 1종의 분산제를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액의 pH 값이 단계 b)에서 9.70 내지 11.60의 범위, 바람직하게는 9.70 내지 11.00의 범위의 값으로 증가되는 것인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 획득된 수성 현탁액이 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 획득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.20, 바람직하게는 적어도 0.30 더 높은 pH 값을 갖는 것인 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 첨가되는 적어도 1종의 수산화물 염기가 적어도 1종의 1가, 2가 또는 3가 금속 양이온의 수산화물이고, 바람직하게는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서 첨가되는 적어도 1종의 수산화물 염기가, 임의로 또 다른 수산화물 염기와 조합된 수산화칼슘인 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 1종의 수산화물 염기가 단계 b)에서 25 내지 1000 ppm의 범위, 바람직하게는 50 내지 850 ppm의 범위, 더 바람직하게는 50 내지 750 ppm의 범위, 더욱 더 바람직하게는 100 내지 700 ppm의 범위의 양으로 첨가되며, 여기서 "ppm"은 건조 미네랄 물질 백만부당 적어도 1종의 수산화물 염기의 부로서 규정되는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 1종의 분산제가 적어도 1종의 이온성 분산제, 바람직하게는 다가전해질 분산제, 더 바람직하게는 카르복실레이트 관능기를 보유하는 반복 단위를 포함하는 다가전해질 분산제인 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 1종의 분산제가 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 말레산 무수물, 및 이들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 적어도 1종의 중합체이고, 바람직하게는 아크릴산의 중합체 또는 공중합체 또는 메타크릴산의 중합체 또는 공중합체인 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 1종의 분산제가 습식 분쇄 단계 c)에서 미네랄 물질의 총 건조 중량을 기준으로 적어도 0.1 wt%, 바람직하게는 적어도 0.2 wt%의 양으로 존재하는 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 적어도 1종의 분산제가 단계 b) 전에, 동안에 및/또는 후에, 바람직하게는 단계 b) 전에 첨가되는 것인 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 수득된 습식 분쇄 미네랄 물질이 하기 특성 중 하나 또는 둘 다, 바람직하게는 둘 다를 갖는 것인 방법:

- (i) 0.1 내지 5.0 마이크로미터, 바람직하게는 0.2 내지 5.0 마이크로미터의 범위의 중량-중량 입자 크기 d_{50} ,
- (ii) 0.5 내지 20 마이크로미터, 바람직하게는 1.0 내지 20 마이크로미터의 범위의 중량-기준 탐 컷 입자 크기 d_{98} .

청구항 15

미네랄 물질 및 적어도 1종의 분산제를 포함하는 수성 현탁액의 습식 분쇄에서 비 분쇄 에너지(specific grinding energy)를 감소시키기 위한 습식 분쇄 첨가제로서의, 적어도 1종의 수산화물 염기의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 습식 분쇄 미네랄 물질의 제조 방법뿐만 아니라 미네랄 물질의 습식 분쇄에 있어서 비 분쇄 에너지(specific grinding energy)를 감소시키기 위한 습식 분쇄 첨가제의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 탄산칼슘-함유 물질과 같은 미네랄 물질의 수성 제제, 특히 현탁액은 농업 및 제약 분야뿐만 아니라 종이, 페인

트, 고무 및 플라스틱 산업에서 코팅, 충전제, 증량제 및 제지용 안료로서 광범위하게 사용된다. 예를 들어, 탄산칼슘, 활석 또는 카올린의 현탁액 또는 슬러리는 제지 산업에서 대량으로 충전제 및/또는 코팅지 제조 성분으로서 사용된다.

[0003] 전형적으로, 미네랄 물질의 수성 제제는 분산제의 존재 하에 미네랄 물질을 습식 분쇄함으로써 제조된다. 이러한 습식 분쇄 공정은 에너지 투입을 필요로 한다. 관련 기술분야에서는 미네랄 물질의 습식 분쇄를 위한 에너지 투입량을 가능한 한 감소시킬 것이 지속적으로 요구되고 있다.

[0004] 본 발명의 목적 중 하나는 습식 분쇄 미네랄 물질의 제조를 위한 개선된 방법, 특히 더 적은 분쇄 에너지 투입량을 필요로 하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 내용

[0005] 발명의 요약

[0006] 본 발명의 하나의 측면은 습식 분쇄 미네랄 물질의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법은

[0007] a) 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 제공하는 단계로서, 여기서 수성 현탁액은 8.0 이상의 pH 값을 갖는 것인 단계;

[0008] b) 적어도 1종의 수산화물 염기를 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 첨가하는 단계;

[0009] c) 단계 b) 동안에 및/또는 후에 수성 현탁액을 습식 분쇄하여 습식 분쇄 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 획득하는 단계

[0010] 를 포함하며,

[0011] 여기서 습식 분쇄는 적어도 1종의 분산제의 존재 하에 수행되고, 여기서 단계 c)에서 획득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 획득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.10 더 높은 pH 값을 갖는다.

[0012] 본 발명의 하나의 특히 바람직한 실시양태에 따라, 습식 분쇄 미네랄 물질의 제조 방법이 제공되며, 여기서 상기 방법은

[0013] a) 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 제공하는 단계로서, 여기서 수성 현탁액은 8.0 이상의 pH 값을 갖는 것인 단계;

[0014] b) 적어도 1종의 수산화물 염기를 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 첨가하는 단계;

[0015] c) 단계 b) 동안에 및/또는 후에 수성 현탁액을 습식 분쇄하여 습식 분쇄 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 획득하는 단계

[0016] 를 포함하며,

[0017] 여기서 습식 분쇄는 적어도 1종의 분산제의 존재 하에 수행되고, 여기서 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액의 pH 값은 단계 b)에서 9.60 초과 내지 11.90의 범위의 값으로 증가되고, 여기서 단계 c)에서 획득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 획득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.10 더 높은 pH 값을 갖고, 여기서 단계 c)에서 획득된 수성 현탁액은 9.30 이상의 pH 값을 갖는다.

[0018] 본 발명의 또 다른 측면은 미네랄 물질 및 적어도 1종의 분산제를 포함하는 수성 현탁액의 습식 분쇄에 있어서 비 분쇄 에너지를 감소시키기 위한 습식 분쇄 첨가제로서의, 적어도 1종의 수산화물 염기의 용도를 제공한다.

[0019] 본 발명은 수산화칼슘과 같은 적어도 1종의 수산화물을 예를 들어 탄산칼슘-함유 물질과 같은 미네랄의 공급 현탁액에 첨가하면, 후속적으로 적어도 1종의 분산제의 존재 하에 미네랄 현탁액을 원하는 입자 크기 분포로 습식 분쇄하는 데 필요한 비 분쇄 에너지가 감소된다는 발견에 기초한다. 적어도 1종의 수산화물 염기는 습식 분쇄 후에 획득된 미네랄 현탁액이, 적어도 1종의 수산화물 염기를 첨가하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 조건 하에 수행된 비교용 방법의 경우의 pH와 비교하여 적어도 0.10 더 높은 pH를 갖도록 하는 방식으로 첨가된다. 따라서, 본 발명의 맥락에서, 적어도 1종의 수산화물 염기, 예를 들어 수산화칼슘은 분산된 미네랄 물질을 습식 분쇄하는 데 요구되는 비 분쇄 에너지를 감소시키기 위한 습식 분쇄 첨가제 (발명자들에 의해 "습식 분쇄 촉진제"라고도 지칭됨)로서의 역할을 한다.

- [0020] 본 발명의 바람직한 실시양태는 종속항에 규정되어 있다.
- [0021] 본 발명의 하나의 실시양태에 따라, 미네랄 물질은 탄산마그네슘- 및/또는 탄산칼슘-함유 물질이며, 바람직하게는 탄산칼슘-함유 물질의 총 중량을 기준으로 적어도 50.0 wt%의 탄산칼슘 함량을 갖는 탄산칼슘-함유 물질이다.
- [0022] 본 발명의 하나의 실시양태에 따라, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액은 수성 현탁액의 총 중량을 기준으로 적어도 10.0 wt%, 바람직하게는 적어도 50.0 wt%, 더 바람직하게는 적어도 70.0 wt%, 가장 바람직하게는 적어도 75.0 wt%의 고형분 함량을 갖는다.
- [0023] 본 발명의 하나의 실시양태에 따라, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액은 습식 분쇄 단계 c) 동안에 존재하는 적어도 1종의 분산제를 포함한다.
- [0024] 본 발명의 하나의 실시양태에 따라, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액의 pH 값은 단계 b)에서 9.70 내지 11.60, 바람직하게는 9.70 내지 11.00의 범위의 값으로 증가된다.
- [0025] 본 발명의 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 수득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.20, 바람직하게는 적어도 0.30 더 높은 pH 값을 갖는다.
- [0026] 본 발명의 하나의 실시양태에 따라, 단계 b)에서 첨가되는 적어도 1종의 수산화물 염기는 적어도 1종의 1가, 2가 또는 3가 금속 양이온의 수산화물이고, 바람직하게는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0027] 본 발명의 하나의 실시양태에 따라, 단계 b)에서 첨가되는 적어도 1종의 수산화물 염기는, 임의로 또 다른 수산화물 염기와 조합된 수산화칼슘이다.
- [0028] 본 발명의 하나의 실시양태에 따라, 적어도 1종의 수산화물 염기는 단계 b)에서 25 내지 1000 ppm의 범위, 바람직하게는 50 내지 850 ppm의 범위, 더 바람직하게는 50 내지 750 ppm의 범위, 더욱 더 바람직하게는 100 내지 700 ppm의 범위의 양으로 첨가되며, 여기서 "ppm"은 건조 미네랄 물질 백만부당 적어도 1종의 수산화물 염기의 부로서 규정된다.
- [0029] 본 발명의 하나의 실시양태에 따라, 적어도 1종의 분산제는 적어도 1종의 이온성 분산제, 바람직하게는 다가전해질 분산제, 더 바람직하게는 카르복실레이트 관능기를 보유하는 반복 단위를 포함하는 다가전해질 분산제이다.
- [0030] 본 발명의 하나의 실시양태에 따라, 적어도 1종의 분산제는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 말레산 무수물, 및 이들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 적어도 1종의 중합체이고, 바람직하게는 아크릴산의 중합체 또는 공중합체 또는 메타크릴산의 중합체 또는 공중합체이다.
- [0031] 본 발명의 하나의 실시양태에 따라, 적어도 1종의 분산제는 습식 분쇄 단계 c)에서 미네랄 물질의 총 건조 중량을 기준으로 적어도 0.1 wt%, 바람직하게는 적어도 0.2 wt%의 양으로 존재한다.
- [0032] 본 발명의 하나의 실시양태에 따라, 적어도 1종의 분산제는 단계 b) 전에, 동안에 및/또는 후에, 바람직하게는 단계 b) 전에 첨가된다.
- [0033] 본 발명의 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 습식 분쇄 미네랄 물질은 0.1 내지 5.0 마이크로미터, 바람직하게는 0.2 내지 5.0 마이크로미터의 범위의 중량-중량 입자 크기 d_{50} 및/또는 0.5 내지 20 마이크로미터, 바람직하게는 1.0 내지 20 마이크로미터의 범위의 중량-기준 탑 컷(top cut) 입자 크기 d_{98} 을 갖는다.
- [0034] 본 발명에 있어서, 하기 용어는 하기 의미를 갖는다:
- [0035] 용어 "미네랄 물질"은 넓은 의미에서는 합성 미네랄 (예를 들어 침강성 탄산칼슘) 또는 천연 미네랄 (예를 들어 분쇄 천연 탄산칼슘)을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0036] 본원에서 미립자 물질의 "입자 크기"는 그의 입자 크기의 분포 d_x 에 의해 기술된다. 여기서, d_x 값은 입자의 x 중량%가 d_x 보다 더 작은 직경을 갖도록 하는 직경을 나타낸다. 이는, 예를 들어, d_{20} 값은 모든 입자의 20 wt%가 해당 입자 크기보다 더 작도록 하는 입자 크기임을 의미한다. 따라서 d_{50} 값은 중량 중앙 입자 크기이며, 즉, 모든 입자의 50 wt%가 이러한 입자 크기보다 더 작다. 본 발명의 목적을 위해, 입자 크기는, 달리 기재되

어 있지 않는 한, 중량 중앙 입자 크기 d_{50} (wt.)로서 명시된다. 중량-기준 입자 크기는 침전 분석에 의해 결정될 수 있다. 예를 들어, 중량-기준 입자 크기는 마이크로메리틱스 인스트루먼트 코포레이션(Micromeritics Instrument Corporation)의 세디그래프(Sedigraph™) 5100 또는 5120 기기를 사용함으로써 결정될 수 있다. 방법 및 기기는 통상의 기술자에게 공지되어 있으며 충전제 및 안료의 입자 크기를 결정하는 데 통상적으로 사용된다. 측정은 0.1 wt% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 수용액에서 수행될 수 있다.

[0037] 본 설명 및 청구범위가 특정한 특징을 "포함하는(comprising)" 특허-대상을 규정하는 경우에, 이는 그것이 그러한 특징을 포함하지만 명시되지 않은 다른 특징을 배제하지 않음을 의미하는 것으로 해석되어야 한다. 본 발명의 목적을 위해, 용어 "~로 본질적으로 이루어진(essentially consisting of)" 및 "~로 이루어진(consisting of)"은 용어 "~로 구성된(comprising of)"의 특정 실시양태인 것으로 간주된다. 이하에서 특허-대상이 적어도 특정 개수의 특징을 포함하도록 규정되는 경우에, 이는 또한 이러한 특징만으로 임의로 (본질적으로) 이루어진 특허-대상을 개시하는 것으로 이해되어야 한다.

[0038] 용어 "포함하는(including)" 또는 "갖는(having)"이 사용될 때마다, 이러한 용어는 상기에 규정된 바와 같은 "포함하는(comprising)"과 동등한 의미를 갖는다.

[0039] 단수 명사가 언급될 때 부정관사 또는 정관사, 예를 들어 "a", "an" 또는 "the"가 사용되는 경우에, 달리 구체적으로 언급되지 않는 한, 이는 해당 명사의 복수형을 포함한다. "수득 가능한" 또는 "수득된"과 같은 용어는 교환 가능하게 사용된다. 이는, 맥락상 달리 명백하게 드러나 있지 않는 한, 용어 "수득된"은, 예를 들어, 실시양태가 예를 들어 용어 "수득된"의 뒤에 적힌 일련의 단계에 의해 수득되어야 함을 의미하지 않지만, 이러한 제한된 이해에도 불구하고, 용어 "수득된"에 의해 항상 바람직한 실시양태로서 포함됨을 의미한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 본 발명에 따른 방법

[0041] 본 발명의 하나의 측면은 습식 분쇄 미네랄 물질의 제조 방법을 제공한다. 상기 방법은

[0042] a) 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 제공하는 단계로서, 여기서 수성 현탁액은 8.0 이상의 pH 값을 갖는 것인 단계;

[0043] b) 적어도 1종의 수산화물 염기를 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 첨가하는 단계;

[0044] c) 단계 b) 동안에 및/또는 후에 수성 현탁액을 습식 분쇄하여 습식 분쇄 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 수득하는 단계

[0045] 를 포함하며,

[0046] 여기서 습식 분쇄는 적어도 1종의 분산제의 존재 하에 수행되고, 여기서 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 수득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.10 더 높은 pH 값을 갖는다.

[0047] 본 발명의 하나의 특허 바람직한 실시양태에 따라, 습식 분쇄 미네랄 물질의 제조 방법이 제공되며, 여기서 상기 방법은

[0048] a) 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 제공하는 단계로서, 여기서 수성 현탁액은 8.0 이상의 pH 값을 갖는 것인 단계;

[0049] b) 적어도 1종의 수산화물 염기를 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 첨가하는 단계;

[0050] c) 단계 b) 동안에 및/또는 후에 수성 현탁액을 습식 분쇄하여 습식 분쇄 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 수득하는 단계

[0051] 를 포함하며,

[0052] 여기서 습식 분쇄는 적어도 1종의 분산제의 존재 하에 수행되고, 여기서 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액의 pH 값은 단계 b)에서 9.60 초과 내지 11.90의 범위의 값으로 증가되고, 여기서 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 수득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.10 더 높은 pH 값을 갖고, 여기서 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 9.30 이상의 pH 값을 갖는다.

- [0053] a) 단계
- [0054] 본 발명에 따른 방법의 단계 a)에서, 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 제공하며, 여기서 수성 현탁액은 8.0 이상의 pH 값을 갖는다.
- [0055] 원칙적으로, 미네랄 물질은 8.0 이상의 pH 값을 갖는 수성 현탁액 형태로 제공되기에 적합하며 습식 분쇄되기에 적합한 임의의 미네랄 물질일 수 있다.
- [0056] 바람직하게는, 미네랄 물질은 탄산마그네슘- 및/또는 탄산칼슘-함유 물질이다. 상기 물질의 마그네슘 및/또는 칼슘 양이온은 수성 현탁액에서 그의 주변 물질, 예를 들어 분산제와 상호작용할 수 있다. 하나의 실시양태에 따라, 단계 a)에서 제공된 미네랄 물질은 탄산마그네슘- 및/또는 탄산칼슘-함유 물질이다. 하나의 실시양태에 따라, 단계 a)에서 제공된 미네랄 물질은 탄산마그네슘-함유 물질이다. 하나의 실시양태에 따라, 단계 a)에서 제공된 미네랄 물질은 탄산마그네슘- 및 탄산칼슘-함유 물질이다.
- [0057] 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 단계 a)에서 제공된 수성 조성물에 존재하는 미네랄 물질은 탄산칼슘-함유 물질이다.
- [0058] 탄산칼슘-함유 물질은 천연 분쇄 탄산칼슘, 침강성 탄산칼슘, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0059] 하나의 실시양태에서, 탄산칼슘-함유 물질은 침강성 탄산칼슘이다. 본 발명의 의미에서 "침강성 탄산칼슘"(PCC)은 일반적으로 수성 환경에서 이산화탄소와 수산화칼슘의 반응 후의 침강에 의해 또는 용액으로부터의 칼슘 및 탄산 이온, 예를 들어 CaCl_2 및 Na_2CO_3 의 침강에 의해 수득된 합성 물질이다. 추가의 가능한 PCC 제조 방법은 석회소다 공정, 또는 PCC가 암모니아 제조의 부산물인 것인 솔베이(Solvay) 공정이다. 침강성 탄산칼슘은 방해석(calcite), 아라고나이트(aragonite) 및 바테라이트(vaterite)의 3종의 주요 결정 형태로 존재하며, 이러한 각각의 결정 형태에 대해 많은 다양한 다형(정벽(crystal habit))이 존재한다. 방해석은 부등면 삼각뿔형(S-PCC), 능면체형(R-PCC), 육각형 프리즘형, 탁면형, 콜로이드형(C-PCC), 입방형, 및 프리즘형(P-PCC)과 같은 전형적인 정벽을 갖는 삼각 구조를 갖는다. 아라고나이트는 쌍을 이룬 육각형 프리즘형 결정의 전형적인 정벽뿐만 아니라 얇고 길쭉한 프리즘형, 곡선 칼날형, 가파른 피라미드형, 끝 모양의 결정, 가지가 있는 나무, 산호 또는 벌레-유사 형태의 다양한 구성을 갖는 사방정계 구조이다. 바테라이트는 육각형 결정 시스템에 속한다. 수득된 PCC 슬러리는 기계적으로 탈수 및 건조될 수 있다.
- [0060] 하나의 실시양태에 따라, 침강성 탄산칼슘은, 바람직하게는 아라고나이트, 바테라이트 또는 방해석 미네랄 결정 형태 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 침강성 탄산칼슘이다.
- [0061] 바람직한 실시양태에서, 탄산칼슘-함유 물질은 천연 분쇄 탄산칼슘이다. 일반적으로, 천연 분쇄 탄산칼슘은, 예를 들어, 습식 및/또는 건식 분쇄 단계에서, 예컨대 파쇄 및/또는 분쇄에 의해, 천연 탄산칼슘-함유 미네랄(예를 들어 백악, 석회석, 대리석 또는 백운석)로부터 수득될 수 있다. 바람직하게는, 천연 분쇄 탄산칼슘은 백악, 석회석, 대리석, 백운석 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 또 다른 바람직한 실시양태에서, 천연 분쇄 탄산칼슘은 백악, 석회석 또는 대리석으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 더 바람직하게는, 천연 분쇄 탄산칼슘은 석회석 또는 대리석이며, 가장 바람직하게는 대리석이다.
- [0062] 본 발명의 하나의 실시양태에 따라, 탄산칼슘-함유 물질은 탄산칼슘-함유 물질의 총 중량을 기준으로 적어도 50.0 wt% (예를 들어 50.0 내지 99.8 wt%), 바람직하게는 적어도 75.0 wt% (예를 들어 75.0 내지 99.8 wt%), 더 바람직하게는 적어도 90.0 wt% (예를 들어 90.0 내지 99.8 wt%), 가장 바람직하게는 적어도 95 wt% (예를 들어 95.0 내지 99.8 wt%)의 탄산칼슘 함량을 갖는다. 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 탄산칼슘-함유 물질은 탄산칼슘-함유 물질의 총 중량을 기준으로 적어도 75.0 wt%, 바람직하게는 적어도 90.0 wt%, 가장 바람직하게는 적어도 95.0 wt% (예를 들어 95.0 내지 99.8 wt%)의 탄산칼슘 함량을 갖는 천연 분쇄 탄산칼슘(예를 들어 대리석으로부터 수득됨)이다.
- [0063] 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 포함된 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산마그네슘- 및/또는 탄산칼슘-함유 물질, 더 바람직하게는 탄산칼슘-함유 물질은 특정 입자 크기를 가질 수 있다. 특정 입자 크기는 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액의 제조 공정에 따라 다양할 수 있다. 예를 들어, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액은 아직 습식 분쇄 단계를 거치지 않은 비교적 조대한 미네랄 물질을 포함하는 슬러리의 농축(메이크 다운(make down)) 생성물일 수 있다. 이러한 경우에, 미네랄 물질은 건식 분쇄 또는 파쇄된 미네랄 물질일 수 있다.
- [0064] 대안적으로, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액은 하나 또는 여러 습식 미세 분쇄 단계의 생성물, 예를 들어 1차 실행(pass) 습식 분쇄 단계의 생성물일 수 있다. 이러한 경우에, 미네랄 물질은 더 미세한 입자 크기를 가질

수 있다. 그러므로, 본 발명의 맥락에서 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산칼슘-함유 물질의 특정 입자 크기는 비교적 넓은 범위 내에서 다양할 수 있다.

- [0065] 하나의 실시양태에 따라, 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산칼슘-함유 물질은 0.1 내지 50 마이크로미터, 바람직하게는 0.5 내지 25 마이크로미터, 더 바람직하게는 0.5 내지 20 마이크로미터, 예를 들어 1.0 내지 15 마이크로미터 또는 1.0 내지 12 마이크로미터의 범위의 중량-중양 입자 크기 d_{50} 을 갖는다.
- [0066] 하나의 실시양태에 따라, 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산칼슘-함유 물질은 0.5 내지 200 마이크로미터, 바람직하게는 2.0 내지 100 마이크로미터, 더 바람직하게는 2.0 내지 75 마이크로미터, 예를 들어 3.0 내지 60 마이크로미터의 범위의 탑 컷 중량 입자 크기 d_{98} 을 갖는다.
- [0067] 하나의 실시양태에 따라, 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산칼슘-함유 물질은 0.1 내지 50 마이크로미터, 바람직하게는 0.5 내지 25 마이크로미터, 더 바람직하게는 0.5 내지 20 마이크로미터 (예를 들어 1.0 내지 15 마이크로미터 또는 1.0 내지 12 마이크로미터)의 범위의 중량-중양 입자 크기 d_{50} , 및 0.5 내지 200 마이크로미터, 바람직하게는 2.0 내지 100 마이크로미터, 더 바람직하게는 2.0 내지 75 마이크로미터, 예를 들어 3.0 내지 60 마이크로미터의 범위의 탑 컷 중량 입자 크기 d_{98} 을 갖는다.
- [0068] 하나의 실시양태에 따라, 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산칼슘-함유 물질은 (i) 적어도 50 wt% (예를 들어 50.0 내지 99.8 wt%), 바람직하게는 적어도 75 wt% (예를 들어 75.0 내지 99.8 wt%), 더 바람직하게는 적어도 90 wt% (예를 들어 90.0 내지 99.8 wt%)의 탄산칼슘 함량, (ii) 0.5 내지 50 마이크로미터, 바람직하게는 0.5 내지 25 마이크로미터, 더 바람직하게는 0.5 내지 20 마이크로미터 (예를 들어 1.0 내지 15 마이크로미터 또는 1.0 내지 12 마이크로미터)의 범위의 중량-중양 입자 크기 d_{50} , 및 (iii) 1.5 내지 200 마이크로미터, 바람직하게는 2.0 내지 100 마이크로미터, 더 바람직하게는 2.0 내지 75 마이크로미터, 예를 들어 3.0 내지 60 마이크로미터의 범위의 탑 컷 중량 입자 크기 d_{98} 을 갖는다.
- [0069] 미네랄 물질은 조대한 미네랄 물질일 수 있다. 하나의 실시양태에 따라, 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산칼슘-함유 물질은 2.0 내지 50 마이크로미터, 바람직하게는 5.0 내지 25 마이크로미터 (예를 들어 5.0 내지 15 마이크로미터)의 범위의 중량-중양 입자 크기 d_{50} , 및 20 내지 200 마이크로미터, 바람직하게는 30 내지 100 마이크로미터 (예를 들어 40 내지 75 마이크로미터)의 범위의 탑 컷 중량 입자 크기 d_{98} 을 갖는다.
- [0070] 대안적으로, 미네랄 물질은 미세한 미네랄 물질일 수 있다. 하나의 실시양태에 따라, 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산칼슘-함유 물질은 0.1 내지 10 마이크로미터, 바람직하게는 0.5 내지 5.0 마이크로미터 (예를 들어 0.5 내지 2.5 마이크로미터)의 범위의 중량-중양 입자 크기 d_{50} , 및 0.5 내지 20 마이크로미터, 바람직하게는 1.5 내지 15 마이크로미터 (예를 들어 2.0 내지 10 마이크로미터)의 범위의 탑 컷 중량 입자 크기 d_{98} 을 갖는다.
- [0071] 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액은 8.0 이상, 예를 들어 8.0 내지 9.90의 pH 값을 갖는다. 하나의 바람직한 실시양태에서, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액은 8.50 이상 (예를 들어 8.50 내지 9.70 미만, 더 바람직하게는 9.0 이상, 예를 들어 9.0 내지 9.60, 예를 들어 9.0 내지 9.50, 예를 들어 9.20 내지 9.50)의 pH 값을 갖는다.
- [0072] 통상의 기술자라면 수성 현탁액의 pH 값을 측정하는 방법을 알고 있을 것이다. 바람직하게는, 본 명세서에 규정된 바와 같은 pH 값은, 예를 들어 실시예에 기술된 바와 같이, 25°C (+/- 1°C)의 온도에서 pH 측정기를 사용하여 측정된다.
- [0073] 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액은 특정 고형분 함량을 가질 수 있다. 고형분 함량은 미네랄 물질의 입자 크기에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 미네랄 물질이 초미세 입자 크기를 갖는 경우에, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액의 고형분 함량은 더 낮을 수 있다. 미네랄 물질이 미세하거나 조대한 입자 크기를 갖는 경우에, 수성 현탁액의 고형분 함량은 통상적으로 훨씬 더 높다.
- [0074] 하나의 실시양태에 따라, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액은 수성 현탁액의 총 중량을 기준으로 적어도 10.0 wt%, 바람직하게는 적어도 50.0 wt%, 더 바람직하게는 적어도 70.0 wt% (예를 들어 70.0 내지 85.0 wt%), 가장 바람직하게는 적어도 75.0 wt%의 고형분 함량을 갖는다.
- [0075] 본원에서 하기 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서 상세히 규정되는 바와 같이, 습식 분쇄 단계 c)는 적어도 1 종의 분산제의 존재 하에 수행된다. 방법 단계의 선택된 순서에 따라, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액은 단계

c)에 존재하는 적어도 1종의 분산제 중 하나 또는 모두를 포함할 수 있다.

- [0076] 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액은 습식 분쇄 단계 c) 동안에 존재하는 적어도 1종의 분산제 (예를 들어, 1종 또는 2종의 분산제)를 포함한다. 몇 종의 분산제가 수성 현탁액에 존재할지는 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산칼슘-함유 물질의 입자 크기, 및 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액의 제조 방법에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 미네랄 물질이 이전 습식 분쇄 단계를 거치지 않은 비교적 조대한 물질인 경우에, 수성 현탁액은 1종의 분산제를 포함할 수 있다. 미네랄 물질이 이미 이전 습식 분쇄 단계를 거친 물질인 경우에, 수성 현탁액은 1종 초과 분산제 (예를 들어 2종의 분산제)를 포함할 수 있다. 적어도 1종의 분산제는 본원에서 하기 단계 c)에서 추가로 규정된다.
- [0077] 대안적으로, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액은 분산제를 함유하지 않는다. 이러한 대안에서, 방법의 단계 c)에서 존재하는 적어도 1종의 분산제는 단계 b) 동안에 및/또는 후에 첨가되어야 한다.
- [0078] 원칙적으로, 수성 현탁액은 미네랄 물질 및 임의적인 적어도 1종의 분산제 외에 추가의 성분을 포함하는 것이 가능하다. 하나의 실시양태에 따라, 수성 현탁액은 미네랄 물질 및 임의적인 적어도 1종의 분산제 외에 추가의 성분, 예를 들어 첨가제 (예를 들어 소포제)를 포함한다.
- [0079] 그러나 수성 현탁액이 미네랄 물질 및 임의적인 적어도 1종의 분산제 외에 추가의 성분을 포함하지 않는 것이 또한 가능하며 통상적으로 바람직하다. 따라서, 하나의 실시양태에 따라, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액은 물, 미네랄 물질 및 임의로 적어도 1종의 분산제로 본질적으로 이루어진다 (또는 이루어진다).
- [0080] 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 8.50 초과 pH 값 및 수성 현탁액의 총 중량을 기준으로 적어도 70.0 wt%의 고형분 함량을 갖는 수성 조성물이 단계 a)에서 제공되며,
- [0081] 여기서 수성 조성물은
- [0082] (i) 칼슘 함유 물질의 총 중량을 기준으로 적어도 90.0 wt% (예를 들어 90.0 내지 99.8 wt%)의 탄산칼슘 함량,
- [0083] (ii) 0.5 내지 20 마이크로미터 (예를 들어 1.0 내지 15 마이크로미터 또는 1.0 내지 12 마이크로미터)의 범위의 중량-중량 입자 크기 d_{50} , 및
- [0084] (iii) 2.0 내지 100 마이크로미터 (예를 들어 3.0 내지 75 마이크로미터)의 범위의 탑 컷 중량 입자 크기 d_{98}
- [0085] 을 갖는 탄산칼슘-함유 물질, 및
- [0086] 바람직하게는 본원에서 하기 단계 c)에서 규정된 바와 같은, 적어도 1종의 분산제
- [0087] 를 포함한다.
- [0088] 단계 b)
- [0089] 본 발명에 따른 방법의 단계 b)에서는, 적어도 1종의 수산화물 염기를 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 첨가한다.
- [0090] 본원에서 상기에 기술된 놀랍고도 유리한 효과 외에, 발명자들은 단계 b)에서 pH 값을 특정 pH의 범위의 값으로 증가시키거나 특정 변화량 (즉, pH 값 증가 전후의 pH의 특정 차이)만큼 증가시킴으로써 비 분쇄 에너지를 추가로 감소시킬 수 있다는 것을 추가로 발견하였다.
- [0091] 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 수성 현탁액의 pH 값은 단계 b)에서 9.60 초과 내지 11.90, 바람직하게는 9.70 내지 11.60 (예를 들어 9.70 내지 11.00, 9.70 내지 10.80, 9.70 내지 10.60, 9.80 내지 11.00, 9.80 내지 10.80, 9.80 내지 10.60, 9.90 내지 11.00, 9.90 내지 10.80 또는 9.90 내지 10.60의 범위), 더 바람직하게는 9.7 내지 11.00, 가장 바람직하게는 10.0 내지 10.80 (예를 들어 10.30 내지 10.80)의 범위의 값으로 증가된다. 이러한 실시양태는 규정된 범위의 pH 값이 습식 분쇄 단계 c) 전에 또는 습식 분쇄 단계 c) 동안에, 바람직하게는 습식 분쇄 단계 c) 전에 달성되며, 즉, pH 값은 바람직하게는 습식 분쇄 단계 c)의 공급물의 pH 값인 것으로 이해되어야 한다.
- [0092] 적어도 1종의 수산화물 염기를 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 첨가함으로써, 단계 a)에서 제공된 현탁액의 pH 값이 증가될 수 있다. 하나의 실시양태에 따라, 단계 a)에서 제공된 현탁액의 pH 값은 단계 b)에서 적어도 0.2, 바람직하게는 적어도 0.30, 더 바람직하게는 적어도 0.40, 더욱 더 바람직하게는 적어도 0.50 (예를 들어 0.50 내지 2.50의 범위의 값)만큼 증가된다.

- [0093] 단계 b)에서 1종 이상의 수산화물 염기를 첨가하는 것이 가능하다. 하나의 특정 실시양태에서, 1종의 수산화물 염기가 단계 b)에서 첨가된다.
- [0094] 하나의 실시양태에 따라, 단계 b)에서 첨가되는 적어도 1종의 수산화물 염기는 적어도 1종 (예를 들어 1종 내지 3종)의, 1가, 2가 또는 3가 양이온의, 바람직하게는 1가, 2가 또는 3가 금속 양이온의 수산화물이다. 적어도 1종의 수산화물 염기가 무기 화합물인 것이 바람직하다.
- [0095] 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 적어도 1종의 수산화물 염기는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0096] 적어도 1종의 수산화물 염기가 적어도 1종의 1가 또는 2가 금속 양이온의 수산화물 염기, 임의로 적어도 1종의 2가 금속 양이온의 수산화물 염기인 것이 바람직하다.
- [0097] 본 발명에 따른 방법의 단계 b)에서 첨가되는 특히 바람직한 수산화물 염기는 수산화칼슘이다. 수산화칼슘은 단계 b)에서 유일한 수산화물 염기로서 또는 또 다른 수산화물 염기와 조합으로서 첨가될 수 있다. 따라서, 본 발명의 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 단계 b)에서 첨가되는 적어도 1종의 수산화물 염기는 임의로 또 다른 수산화물 염기와 조합된 수산화칼슘이다. 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 단계 b)에서 첨가되는 적어도 1종의 수산화물 염기는 수산화칼슘이다. 놀랍게도 발명자들은 습식 분쇄 첨가제로서 사용되는 수산화칼슘이, 습식 분쇄 첨가제로서 수산화칼슘을 사용하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 조건 하에서 수행되는 방법과 비교하여, 비 분쇄 에너지의 특히 현저한 감소를 초래한다는 사실을 발견하였다.
- [0098] 단계 b)에서 적어도 1종의 수산화물 염기는, 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액의 pH 값을, 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 수득된, 즉 적어도 1종의 수산화물 염기를 첨가하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 수득된 비교용 수성 현탁액과 비교하여 적어도 0.10만큼 증가시키는 효과를 달성하는 양으로 첨가된다. 상기 양은 적어도 1종의 수산화물 염기의 염기도 및 분자량, 미네랄 물질 및 분산제(들)의 성질, 및 분쇄 미네랄 물질의 최종 입자 크기 분포에 따라 다양할 수 있다.
- [0099] 본 발명의 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 적어도 1종의 수산화물 염기는 단계 b)에서 25 내지 1000 ppm의 범위, 바람직하게는 50 내지 850 ppm의 범위, 더 바람직하게는 50 내지 750 ppm의 범위, 가장 바람직하게는 100 내지 700 ppm의 범위 (예를 들어 100 내지 400 ppm의 범위)의 양으로 첨가된다. 이러한 맥락에서, "ppm"은 건조 미네랄 물질 (예를 들어 건조 탄산칼슘-함유 물질) 백만부당 수산화물 염기의 부를 의미한다.
- [0100] 적어도 1종의 수산화물 염기는 단계 b)에서 건조 형태 (예를 들어 펠릿 또는 분말 형태)로서 또는 수성 조성물 (예를 들어 용액 또는 현탁액)의 일부로서 첨가될 수 있다. 적어도 1종의 수산화물 염기는 수성 조성물의 일부로서 첨가되는 것이 바람직하다. 발명자들은 적어도 1종의 수산화물 염기, 바람직하게는 수산화칼슘을 포함하는 수성 현탁액을 첨가하면 단계 b)에서 수득된 수성 현탁액의 가공성을 개선할 수 있다는 것을 발견하였다.
- [0101] 하나의 실시양태에 따라, 적어도 1종의 수산화물 염기는, 단계 b)에서, 적어도 1종의 수산화물 염기를 수성 조성물의 총 중량을 기준으로 0.1 내지 45.0 wt% (예를 들어 0.1 내지 30 wt% 또는 0.1 내지 20 wt%), 바람직하게는 2.0 내지 10.0 wt% (예를 들어 2.0 내지 6.0 wt% 또는 3.0 내지 5.0 wt%)의 범위의 양으로 포함하는 수성 조성물의 형태로 첨가된다.
- [0102] 본원에서 하기 단계 c)에서 상세히 규정되는 바와 같이, 단계 b)는 습식 분쇄 단계 c) 전에 및/또는 동안에 수행될 수 있다.
- [0103] 하나의 실시양태에서, 단계 b)는 단계 b)에 따른 습식 분쇄 전에 수행된다. 하나의 실시양태에서, 단계 b)는 습식 분쇄 단계 c) 전에 수행되고, 수성 현탁액 (즉, 단계 c)를 위한 공급물)의 pH 값은 단계 b)에서 9.60 초과 내지 11.90, 바람직하게는 9.70 내지 11.60, 더 바람직하게는 10.00 내지 11.00 (예를 들어 10.20 내지 10.80의 범위), 가장 바람직하게는 10.30 내지 10.80의 범위의 값으로 증가된다.
- [0104] 하나의 실시양태에서, 단계 b)는 단계 b)에 따른 습식 분쇄 전에 및 동안에 수행된다.
- [0105] 하나의 실시양태에서, 단계 b)는 단계 b)에 따른 습식 분쇄 동안에 수행된다.
- [0106] 하나의 실시양태에 따라, 적어도 1종의 수산화물 염기가 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 첨가되고,
- [0107] 여기서 적어도 1종의 수산화물 염기는 적어도 1종의 1가, 2가 또는 3가 금속 양이온의 수산화물이고, 바람직하

게는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되며, 더 바람직하게는 수산화나트륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고,

- [0108] 여기서 수성 현탁액의 pH 값은 단계 b)에서 9.70 내지 11.90의 범위의 값으로 증가된다.
- [0109] 단계 c)
- [0110] 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서는, 단계 b) 동안에 및/또는 후에 수성 현탁액을 습식 분쇄하여, 습식 분쇄 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 수득하고, 여기서 습식 분쇄는 적어도 1종의 분산제의 존재 하에 수행되고, 여기서 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 수득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.10 더 높은 pH 값을 갖는다.
- [0111] 따라서, 비교용 수성 현탁액은, 습식 분쇄 단계 c) 전에 및/또는 동안에 적어도 1종의 수산화물 염기를 첨가하지 않는다는 점만 제외하고는 본 발명의 하나의 실시양태에 따른 방법과 동일한 필수 단계 및 임의적 단계를 수행함으로써 (예를 들어, 단계 a)에서 제공된 동일한 수성 현탁액의 사용, 분쇄 단계 c)에 대해 동일한 조건의 사용, 동일한 적어도 1종의 분산제의 사용 등) 수득된다. 추가로, 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액의 pH 값을 측정하는 시점과 비교용 방법에 의해 수득된 수성 현탁액의 pH 값을 측정하는 시점은 거의 동일하거나 완전히 동일한 것으로 이해되어야 한다. 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액 및 비교용 방법에 의해 수득된 수성 현탁액의 pH 값을 측정하는 시점은 습식 분쇄 단계 c)의 수행 후 24시간 미만, 바람직하게는 4시간 미만, 가장 바람직하게는 습식 분쇄 단계 c)의 수행 후 2시간 미만이고, 이는 임의로 습식 분쇄 단계 c)를 수행하고 슬러리를 25℃까지 냉각시킨 후에 즉시 측정된다.
- [0112] 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 수득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.20 (예를 들어 0.20 내지 2.00, 예를 들어 0.20 내지 1.50), 바람직하게는 적어도 0.30 (예를 들어 0.30 내지 2.00, 예를 들어 0.30 내지 1.50), 더 바람직하게는 적어도 0.35 (예를 들어 0.35 내지 2.00, 예를 들어 0.35 내지 1.50) 더 높은 pH 값을 갖는다. 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 수득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.50 (예를 들어 0.50 내지 2.00, 예를 들어 0.20 내지 1.50) 더 높은 pH 값을 갖는다.
- [0113] 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 바람직하게는 특정 범위의 pH 값을 갖는다. 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 9.30 이상 (예를 들어 9.30 내지 11.00), 더 바람직하게는 9.40 이상 (예를 들어 9.40 내지 11.00의 범위), 더욱 더 바람직하게는 9.50 이상 (예를 들어 9.50 내지 11.00), 임의로 10.00 이상 (예를 들어 10.00 내지 11.00)의 pH 값을 갖는다.
- [0114] 일반적으로, 습식 분쇄 단계 c)는 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산칼슘-함유 물질을 포함하는 수성 현탁액을 습식 분쇄하기 위한 것으로 관련 기술분야에 공지된 임의의 종래의 분쇄 장치를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0115] 예를 들어, 습식 분쇄 단계 c)는, 정련이 주로 2차 분쇄와의 충격으로 인해 이루어지는 조건 하에서, 임의의 종래의 분쇄 장치를 사용하여, 즉 볼 밀(ball mill), 로드 밀(rod mill), 진동 밀(vibrating mill), 롤 파쇄기(roll crusher), 원심 충격 밀(centrifugal impact mill), 수직 비드 밀(vertical bead mill), 어트리션 밀(attrition mill), 핀 밀(pin mill), 해머 밀(hammer mill), 펄버라이저(pulveriser), 슈레더(shredder), 디-클럼퍼(de-clumper), 나이프 커터(knife cutter), 또는 통상의 기술자에게 공지된 다른 이러한 장비 중 하나 이상에서 수행될 수 있다. 분쇄 단계는 또한 자가 분쇄 및/또는 통상의 기술자에게 공지된 다른 이러한 공정이 이행되는 조건 하에서 수행될 수 있다.
- [0116] 습식 분쇄 단계 c)는 수직 또는 수평 볼밀, 바람직하게는 수직 볼밀에서 수행될 수 있다. 이러한 수직 및 수평 볼 밀은 통상적으로 예를 들어 EP 0 607 840 A1에 기술된 바와 같이 복수의 패들 및/또는 교반 디스크가 장착된 축방향 고속 회전 교반기 샤프트를 포함하는, 수직 또는 수평으로 배열된 원통형 분쇄 챔버로 이루어진다.
- [0117] 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 습식 분쇄 단계 c)는 분쇄 매체의 존재 하에 수행된다. 분쇄 매체는 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 선택될 수 있다.
- [0118] 습식 분쇄 단계 c)는 습식 분쇄 미네랄 물질의 목표 입자 크기를 달성하는 데 적합한 임의의 비 분쇄 에너지를 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 비 분쇄 에너지는 10 내지 200 kWh/T (건조 고품분), 20 내지 150 kWh/T (건조 고품분), 30 내지 100 kWh/T (건조 고품분), 또는 40 내지 80 kWh/T (건조 고품분)의 범위일 수 있다.

- [0119] 본원에서 상기에 제시된 바와 같이, 적어도 1종의 수산화물 염기 ("습식 분쇄 촉진제")를 첨가하면 미네랄 물질에 대한 적어도 1종의 분산제의 분쇄 효율이 개선되어, 더 적은 에너지를 사용해도 분산액을 분쇄할 수 있을 것으로 생각된다. 이러한 관점에서, 적어도 1종의 수산화물 염기를 수성 현탁액에 첨가하는 단계 및 수성 현탁액을 습식 분쇄하는 단계의 순서는, 적어도 1종의 분산제 및 적어도 1종의 수산화물 염기가 습식 분쇄 단계 전의 및/또는 동안의 어느 시점에서 상호작용할 수 있는 한, 특별히 제한되지 않는다. 그러나 단계 b)에 따른 적어도 1종의 수산화물 염기의 첨가는 습식 분쇄 단계 c)가 수행되기 전에 완료되는 것이 바람직하다.
- [0120] 하나의 실시양태에 따라, 습식 분쇄 단계 c)는 단계 b)에 따른 적어도 1종의 수산화물 염기의 첨가 동안에 수행된다.
- [0121] 또 다른 실시양태에 따라, 습식 분쇄 단계 c)는 단계 b)에 따른 적어도 1종의 수산화물 염기의 첨가 동안에 및 후에 수행된다.
- [0122] 또 다른 실시양태에 따라, 습식 분쇄 단계 c)는 단계 b)에 따른 적어도 1종의 수산화물 염기의 첨가 후에 수행된다. 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 습식 분쇄 단계 c)는 단계 b) 후에 수행된다.
- [0123] 습식 분쇄 단계 c)는 적어도 1종의 분산제 (예를 들어 1 내지 3종의 분산제)의 존재 하에 수행된다. 따라서, 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 또한 습식 분쇄 미네랄 물질 외에 적어도 1종의 분산제를 포함한다.
- [0124] 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 적어도 1종의 분산제는 적어도 1종의 이온성 분산제, 바람직하게는 적어도 1종의 음이온성 분산제이다. 본 발명의 의미에서 "이온성 분산제"는 이온화 가능 또는 이온성 관능기 (예를 들어 카르복실산, 카르복실레이트 등)를 포함하는 분산제이다.
- [0125] 적어도 1종의 분산제는 비-중합체성 이온성 분산제일 수 있다. 적합한 비-중합체성 이온성 분산제는 피로인산염 (예를 들어 피로인산나트륨) 및 히드록시-카르복실산 (예를 들어 시트레이트, 타르타레이트, 숙시네이트 등)이지만 이로 제한되지 않는다.
- [0126] 적어도 1종의 분산제는 또한 다가전해질 분산제일 수 있다. 본 발명의 의미에서 "다가전해질 분산제"는 이온화 가능 또는 이온성 관능기(예를 들어 카르복실산, 카르복실레이트, 술폰산 등)를 보유하는 적어도 1개의 반복 단위를 갖는 중합체성 분산제이다. 적합한 다가전해질 분산제는 아크릴산과 메타크릴산의 중합체 및 공중합체, 및 폴리포스페이트이지만 이로 제한되지 않는다.
- [0127] 본 발명의 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 적어도 1종의 분산제는 적어도 1종의 다가전해질 분산제, 바람직하게는 음이온성 다가전해질 분산제이다. 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 적어도 1종의 분산제는 카르복실레이트 관능기를 보유하는 반복 단위, 및 임의로 알콜 관능기를 보유하는 반복 단위 및/또는 에스테르 관능기를 보유하는 반복 단위를 포함하는 적어도 1종의 다가전해질 분산제이다. 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 적어도 1종의 분산제는 카르복실레이트 관능기를 보유하는 적어도 1개의 반복 단위, 및 임의로 알콜 관능기를 보유하는 적어도 1개의 반복 단위 및/또는 에스테르 관능기를 보유하는 적어도 1개의 반복 단위로 이루어진 적어도 1종의 다가전해질 분산제이다.
- [0128] 본 발명의 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 적어도 1종의 분산제는 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 말레산 무수물, 및 이들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 적어도 1종의 중합체이다.
- [0129] 바람직하게는, 적어도 1종의 분산제는 아크릴산의 단독중합체 또는 공중합체 또는 메타크릴산의 단독중합체 또는 공중합체이다. 적합한 공중합체는 아크릴산 및 비닐 아세테이트 및/또는 그의 가수분해 생성물 (예를 들어 비닐 알콜)의 공중합체, 아크릴산 및 아크릴레이트 (즉, 아크릴산의 에스테르)의 공중합체, 아크릴산 및 말레산 또는 그의 무수물의 공중합체, 메타크릴산 및 비닐 아세테이트 및/또는 그의 가수분해 생성물 (예를 들어 비닐 알콜)의 공중합체, 메타크릴산 및 아크릴레이트 (즉, 아크릴산의 에스테르)의 공중합체, 메타크릴산 및 말레산 또는 그의 무수물의 공중합체, 및 그러한 공중합체의 염의 군으로부터 선택된다.
- [0130] 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 적어도 1종의 분산제는 적어도 1종의 아크릴산의 단독중합체이다.
- [0131] 다가전해질 분산제의 중량 평균 분자량 (M_w)은 다양할 수 있다. 하나의 실시양태에 따라, 적어도 1종의 분산제는 1000 g/mol 내지 15000 g/mol, 바람직하게는 2000 내지 10000 g/mol, 더 바람직하게는 3000 내지 8000 g/mol의 범위의 중량 평균 분자량 M_w 를 갖는 다가전해질 분산제일 수 있다. 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 적어도 1종의 분산제는 1000 g/mol 내지 15000 g/mol, 바람직하게는 2000 내지 10000 g/mol, 더 바람직하게는

3000 내지 8000 g/mol의 범위의 중량 평균 분자량 M_w 를 갖는, 적어도 1종의, 아크릴산 또는 메타크릴산의, 바람직하게는 아크릴산의 중합체 또는 공중합체이다.

- [0132] 적어도 1종의 이온성 분산제, 바람직하게는 다가전해질 분산제는 1종 이상의 중화제에 의해 부분적으로 또는 완전히 중화될 수 있다. 1종 이상의 중화제는 1가, 2가 및 다가 양이온, 예를 들어 Na^+ , Ca^{2+} 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0133] 바람직하게는, 적어도 1종의 이온성 분산제, 바람직하게는 다가전해질 분산제는 1가, 2가 및 다가 양이온의 군으로부터 선택된 1종 이상의 중화제에 의해 완전히 중화된다.
- [0134] 적어도 1종의 분산제는 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산칼슘-함유 물질에 대해 분산 효과를 달성하기에 적합한 입자의 양으로 사용될 수 있다. 관련 기술분야의 통상의 기술자에 의해 이해되는 바와 같이, 습식 분쇄 단계 c)에서 존재하는 분산제의 양은 공급 미네랄 물질 (즉, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액)의 입자 크기 및 공급 미네랄 물질의 제조 방법에 따라 다양할 수 있다. 예를 들어, 공급 미네랄 물질이 이전 분쇄 단계의 생성물인 경우에, 분쇄 단계 c)를 위해 추가의 분산제를 첨가하여 더 많은 양의 분산제가 축적될 수 있게 하는 것이 필수적이거나 바람직할 수 있다. 대안적으로, 공급 미네랄 물질은 이전 습식 분쇄를 거치지 않았을 수도 있지만 슬러리 메이크다운 생성물일 수도 있다. 이러한 경우에, 습식 분쇄 단계 c) 동안에 존재하는 분산제의 양은 더 적을 수 있다.
- [0135] 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 적어도 1종의 분산제는 습식 분쇄 단계 c)에서 미네랄 물질의 총 건조 중량을 기준으로 적어도 0.1 wt% (예를 들어 0.1 내지 2 wt%), 바람직하게는 0.15 wt% (예를 들어 0.15 내지 1.5 wt%), 더 바람직하게는 적어도 0.2 wt% (예를 들어 0.2 내지 1.5 wt%), 더욱 더 바람직하게는 0.2 내지 1.0 wt%의 범위의 양으로 존재한다.
- [0136] 적어도 1종의 분산제는 대체로 적어도 1종의 분산제가 습식 분쇄 단계 c) 동안 존재하는 한 공정 동안 입자의 시점에서 첨가될 수 있다. 하나의 실시양태에 따라, 적어도 1종의 분산제는 단계 b)의 pH 조정 전에, 동안에 및/또는 후에 첨가된다. 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 적어도 1종의 분산제는 단계 b)의 pH 조정 전에 첨가된다.
- [0137] 하나의 바람직한 실시양태에 따라, 방법은
- [0138] a) 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 제공하는 단계로서, 여기서 수성 현탁액은 8.0 이상의 pH 값을 갖는 것인 단계;
- [0139] b) 적어도 1종의 수산화물 염기를 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 첨가하는 단계;
- [0140] c) 단계 b) 후의 수성 현탁액 (즉 단계 b)에서 수득된 수성 현탁액)을 습식 분쇄하여 습식 분쇄 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 수득하는 단계
- [0141] 를 포함하며,
- [0142] 여기서 습식 분쇄는 적어도 1종의 분산제의 존재 하에 수행되고, 여기서 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 수득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.10 더 높은 pH 값을 갖는다.
- [0143] 하나 이상의 바람직한 실시양태에 따라, 방법은
- [0144] a) 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 제공하는 단계로서, 여기서 수성 현탁액은 8.0 이상의 pH 값을 갖는 것인 단계;
- [0145] b) 적어도 1종의 수산화물 염기를 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 첨가하는 단계로서, 여기서 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액의 pH 값은 단계 b)에서 9.60 초과 내지 11.90의 범위의 값으로 증가되는 것인 단계;
- [0146] c) 단계 b) 후의 수성 현탁액 (즉 단계 b)에서 수득된 수성 현탁액)을 습식 분쇄하여 습식 분쇄 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 수득하는 단계
- [0147] 를 포함하며,
- [0148] 여기서 습식 분쇄는 적어도 1종의 분산제의 존재 하에 수행되고, 여기서 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 수득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어

도 0.10 더 높은 pH 값을 갖고, 여기서 단계 c)에서 취득된 수성 현탁액은 9.30 이상의 pH 값을 갖는다.

- [0149] 습식 분쇄 단계 c) 동안에 적어도 1종의 분산제가 존재해야 한다는 것이 본 발명의 요건이다. 습식 분쇄 단계 c) 동안에 몇 종의 분산제가 존재할지는 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액의 제조 방법에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액이 이전 습식 분쇄 단계의 생성물인 경우에, 단계 a)에서 제공된 현탁액은 분산제를 포함할 수 있다. 이러한 경우에, 본 발명에 따른 방법의 단계 c)에서 수행되는 후속 습식 분쇄를 위해 제2 분산제를 첨가하는 것이 가능하며 때로는 바람직하다. 하나의 실시양태에 따라, 습식 분쇄 단계 c) 동안에 1종의 분산제가 존재한다. 또 다른 실시양태에 따라, 습식 분쇄 단계 c) 동안에 2종 이상의 분산제 (예를 들어 2종 또는 3종)가 존재한다.
- [0150] 습식 분쇄 단계 c)는 단계 a)에서 제공된 미네랄 물질이 거치는 1차 습식 분쇄 단계 ("1차 실행 습식 분쇄")일 수 있다. 그러나 습식 분쇄 단계 c)가 단계 a)에서 제공된 미네랄 물질이 거치는 2차 (또는 3차, 4차 등) 습식 분쇄 단계 ("2차 실행 습식 분쇄")인 것이 또한 가능하다. 하나의 실시양태에 따라, 습식 분쇄 단계 c)는 1차 실행 습식 분쇄 단계 또는 2차 실행 분쇄 단계이다.
- [0151] 하나의 실시양태에 따라, 본 발명에 따른 방법은
- [0152] a) 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산마그네슘- 및/또는 탄산칼슘-함유 물질을 포함하는 수성 현탁액을 제공하는 단계로서, 여기서 수성 현탁액은 8.0 이상, 바람직하게는 8.5 초과의 범위 (예를 들어 9.0 내지 9.6)의 pH 값을 갖는 것인 단계;
- [0153] b) 적어도 1종의 수산화물 염기, 바람직하게는 적어도 1종의 1가, 2가 또는 3가 금속 양이온의 수산화물 염기를 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 첨가하는 단계;
- [0154] c) 단계 b) 동안에 및/또는 후에, 바람직하게는 단계 b) 후에 수성 현탁액을 1차 실행 습식 분쇄하여 습식 분쇄 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 취득하는 단계 - 여기서 습식 분쇄는 적어도 1종의 분산제, 바람직하게는 카르복실레이트-관능기를 포함하는 적어도 1종의 다가전해질 분산제의 존재 하에 수행되고, 여기서 단계 c)에서 취득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 취득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.10 더 높은 pH 값을 가짐 -;
- [0155] d) 단계 c)에서 취득된 수성 현탁액을 2차 실행 습식 분쇄하는 단계
- [0156] 를 포함하고,
- [0157] 여기서 임의로 1종 이상의 추가적인 분산제 및/또는 1종 이상의 추가적인 수산화물 염기가 단계 d) 전에 및/또는 동안에 첨가된다.
- [0158] 하나의 실시양태에 따라, 본 발명에 따른 방법은
- [0159] a) 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산마그네슘- 및/또는 탄산칼슘-함유 물질을 포함하는 수성 현탁액을 제공하는 단계로서, 여기서 수성 현탁액은 8.0 이상, 바람직하게는 8.5 초과의 범위 (예를 들어 9.0 내지 9.6)의 pH 값을 갖는 것인 단계;
- [0160] b) 적어도 1종의 수산화물 염기, 바람직하게는 적어도 1종의 1가, 2가 또는 3가 금속 양이온의 수산화물 염기를 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 첨가하는 단계로서, 여기서 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액의 pH 값이 단계 b)에서 9.60 초과 내지 11.90의 범위의 값으로 증가되는 것인 단계;
- [0161] c) 단계 b) 동안에 및/또는 후에, 바람직하게는 단계 b) 후에 수성 현탁액을 1차 실행 습식 분쇄하여 습식 분쇄 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 취득하는 단계
- [0162] - 여기서 습식 분쇄는 적어도 1종의 분산제, 바람직하게는 카르복실레이트-관능기를 포함하는 적어도 1종의 다가전해질 분산제의 존재 하에 수행되고, 여기서 단계 c)에서 취득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 취득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.10 더 높은 pH 값을 갖고, 여기서 단계 c)에서 취득된 수성 현탁액이 9.30 이상의 pH 값을 가짐 -;
- [0163] d) 단계 c)에서 취득된 수성 현탁액을 2차 실행 습식 분쇄하는 단계
- [0164] 를 포함하고,
- [0165] 여기서 임의로 1종 이상의 추가적인 분산제 및/또는 1종 이상의 추가적인 수산화물 염기가 단계 d) 전에 및/또

는 동안에 첨가된다.

- [0166] 또 다른 실시양태에 따라, 본 발명에 따른 방법은
- [0167] a) 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산마그네슘- 및/또는 탄산칼슘-함유 물질을 포함하는 수성 현탁액을 제공하는 단계로서, 여기서 수성 현탁액은 8.0 이상, 바람직하게는 8.5 초과와 pH 값을 갖고, 여기서 단계 a)는
- [0168] i) 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산마그네슘- 및/또는 탄산칼슘-함유 물질을 포함하는 수성 현탁액을 제공하는 단계로서, 여기서 수성 현탁액은 8.0 이상의 범위 (예를 들어 9.0 내지 9.6)의 pH 값을 갖는 것인 단계;
- [0169] ii) 수성 현탁액을 1차 실행 습식 분쇄하는 단계로서, 여기서 1차 실행 습식 분쇄는 적어도 1종의 분산제, 바람직하게는 적어도 1종의 다가전해질 분산제의 존재 하에 수행되고, 여기서 단계 ii)에서 수득된 수성 현탁액이 8.0 이상의 pH 값을 갖는 것인 단계
- [0170] 를 포함하는 것인 단계;
- [0171] b) 적어도 1종의 수산화물 염기, 바람직하게는 적어도 1종의 1가, 2가 또는 3가 금속 양이온의 수산화물 염기를 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 첨가하는 단계;
- [0172] c) 단계 b) 동안에 및/또는 후에 수성 현탁액을 2차 실행 습식 분쇄하여 습식 분쇄 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 수득하는 단계
- [0173] 를 포함하고,
- [0174] 여기서 단계 b)에서 수득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 수득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.10 더 높은 pH 값을 갖고, 여기서 임의로 1종 이상의 추가적인 분산제가 단계 c) 전에 및/또는 동안에 첨가된다.
- [0175] 또 다른 실시양태에 따라, 본 발명에 따른 방법은
- [0176] a) 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산마그네슘- 및/또는 탄산칼슘-함유 물질을 포함하는 수성 현탁액을 제공하는 단계로서, 여기서 수성 현탁액은 8.0 이상, 바람직하게는 8.5 초과와 pH 값을 갖고, 여기서 단계 a)는
- [0177] i) 미네랄 물질, 바람직하게는 탄산마그네슘- 및/또는 탄산칼슘-함유 물질을 포함하는 수성 현탁액을 제공하는 단계로서, 여기서 수성 현탁액은 8.0 이상 (예를 들어 9.0 내지 9.6)의 pH 값을 갖는 것인 단계;
- [0178] ii) 수성 현탁액을 1차 실행 습식 분쇄하는 단계로서, 여기서 1차 실행 습식 분쇄는 적어도 1종의 분산제, 바람직하게는 1종 이상의 다가전해질 분산제의 존재 하에 수행되고, 여기서 단계 ii)에서 수득된 수성 현탁액이 8.0 이상의 pH 값을 갖는 것인 단계
- [0179] 를 포함하는 것인 단계;
- [0180] b) 적어도 1종의 수산화물 염기, 바람직하게는 적어도 1종의 1가, 2가 또는 3가 금속 양이온의 수산화물 염기를 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 첨가하는 단계로서, 여기서 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액의 pH 값이 단계 b)에서 9.60 초과 내지 11.90의 범위의 값으로 증가되는 것인 단계;
- [0181] c) 단계 b) 동안에 및/또는 후에 수성 현탁액을 2차 실행 습식 분쇄하여 습식 분쇄 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 수득하는 단계
- [0182] 를 포함하고,
- [0183] 여기서 단계 b)에서 수득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 수득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.10 더 높은 pH 값을 갖고, 여기서 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액이 9.30 이상의 pH 값을 갖고, 여기서 임의로 1종 이상의 추가적인 분산제가 단계 c) 전에 및/또는 동안에 첨가된다.
- [0184] 단계 c)에서 수득된 습식 분쇄 미네랄 물질 및/또는 단계 c)에서 수득된 습식 분쇄 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액의 물리적 특성은, 예를 들어 원하는 입자 크기 또는 이전 방법 단계에 따라, 다양할 수 있다.
- [0185] 단계 c)에서 수득된 습식 분쇄 미네랄 물질은 그의 입자 크기에 의해 규정될 수 있다.
- [0186] 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 습식 분쇄 미네랄 물질은 0.1 내지 5.0 마이크로미터, 바람직하게는 0.2 내지 5.0 마이크로미터의 범위의 중량-중량 입자 크기 d_{50} 을 갖는다. 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)

에서 수득된 습식 분쇄 미네랄 물질은 0.5 내지 20 마이크로미터, 바람직하게는 1.0 내지 20 마이크로미터의 범위의 중량-기준 탐 컷 입자 크기 d_{98} 을 갖는다. 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 습식 분쇄 미네랄 물질은 0.1 내지 5.0 마이크로미터, 바람직하게는 0.2 내지 5.0 마이크로미터의 범위의 중량-중양 입자 크기 d_{50} , 및 0.5 내지 20 마이크로미터, 바람직하게는 1.0 내지 20 마이크로미터의 범위의 중량-기준 탐 컷 입자 크기 d_{98} 을 갖는다.

[0187] 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 습식 분쇄 미네랄 물질은 0.1 내지 2.0 마이크로미터, 바람직하게는 0.2 내지 1.0 (예를 들어 0.2 내지 0.75) 마이크로미터의 범위의 중량-중양 입자 크기 d_{50} 을 갖는다. 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 습식 분쇄 미네랄 물질은 0.5 내지 5.0 마이크로미터, 바람직하게는 1.0 내지 3.5 마이크로미터의 범위의 중량-기준 탐 컷 입자 크기 d_{98} 을 갖는다. 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 습식 분쇄 미네랄 물질은 0.1 내지 2.0 마이크로미터, 바람직하게는 0.2 내지 1.0 마이크로미터의 범위의 중량-중양 입자 크기 d_{50} , 및 0.5 내지 5.0 마이크로미터, 바람직하게는 1.0 내지 3.5 (예를 들어 1.0 내지 2.5) 마이크로미터의 범위의 중량-기준 탐 컷 입자 크기 d_{98} 을 갖는다.

[0188] 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 습식 분쇄 미네랄 물질은 1.0 내지 5.0 마이크로미터, 바람직하게는 1.2 내지 5.0 (예를 들어 1.2 내지 3.5) 마이크로미터의 범위의 중량-중양 입자 크기 d_{50} 을 갖는다. 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 습식 분쇄 미네랄 물질은 2.0 내지 20 마이크로미터 (예를 들어 2.0 내지 15 마이크로미터)의 범위의 중량-기준 탐 컷 입자 크기 d_{98} 을 갖는다. 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 습식 분쇄 미네랄 물질은 1.0 내지 5.0 마이크로미터, 바람직하게는 1.2 내지 5.0 (예를 들어 1.2 내지 3.5) 마이크로미터의 범위의 중량-중양 입자 크기 d_{50} , 및 2.0 내지 20 마이크로미터 (예를 들어 2.0 내지 15 마이크로미터)의 범위의 중량-기준 탐 컷 입자 크기 d_{98} 을 갖는다.

[0189] 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 그의 점도에 의해 규정될 수 있다.

[0190] 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 1분 동안 100 rpm의 회전 속도 및 25°C (+/- 1°C)에서 결정된 50 내지 500 mPa*s, 바람직하게는 100 내지 400 mPa*s의 범위의 브룩필드(Brookfield) 점도를 갖는다.

[0191] 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 1분 동안 100 rpm의 회전 속도 및 25°C (+/- 1°C)에서 결정된 125 mPa*s 이상의 범위, 바람직하게는 125 내지 200 mPa*s의 범위 또는 250 내지 400 mPa*s의 범위의 브룩필드 점도를 갖고, 습식 분쇄 미네랄 물질은 0.1 내지 2.0 마이크로미터, 바람직하게는 0.2 내지 1.0 (예를 들어 0.2 내지 0.75) 마이크로미터의 범위의 중량-중양 입자 크기 d_{50} , 및 0.5 내지 5.0 마이크로미터, 바람직하게는 1.0 내지 3.5 마이크로미터의 범위의 중량-기준 탐 컷 입자 크기 d_{98} 을 갖는다.

[0192] 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 1분 동안 100 rpm의 회전 속도 및 25°C (+/- 1°C)에서 결정된 50 내지 125 mPa*s의 범위의 브룩필드 점도를 갖고, 습식 분쇄 미네랄 물질은 1.0 내지 5.0 마이크로미터, 바람직하게는 1.2 내지 5.0 (예를 들어 1.2 내지 3.5) 마이크로미터의 범위의 중량-중양 입자 크기 d_{50} 및 2.0 내지 20 마이크로미터 (예를 들어 2.0 내지 15 마이크로미터)의 범위의 중량-기준 탐 컷 입자 크기 d_{98} 을 갖는다.

[0193] 수성 현탁액은 또한 그의 입자 크기와 그의 pH 값의 조합에 의해 규정될 수 있다.

[0194] 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 9.30 내지 11.00의 범위의 pH 값을 갖고, 습식 분쇄 미네랄 물질은 0.1 내지 2.0 마이크로미터, 바람직하게는 0.2 내지 1.0 (예를 들어, 0.2 내지 0.75) 마이크로미터의 범위의 중량-중양 입자 크기 d_{50} , 및 0.5 내지 5.0 마이크로미터, 바람직하게는 1.0 내지 3.5 마이크로미터의 범위의 중량-기준 탐 컷 입자 크기 d_{98} 을 갖는다.

[0195] 하나의 실시양태에 따라, 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 9.60 내지 11.00의 범위의 pH 값을 갖고, 1.0 내지 5.0 마이크로미터, 바람직하게는 1.2 내지 5.0 (예를 들어, 1.2 내지 3.5) 마이크로미터의 범위의 중량-중양 입자 크기 d_{50} , 및 2.0 내지 20 마이크로미터 (예를 들어 2.0 내지 15 마이크로미터)의 범위의 중량-기준 탐 컷 입자 크기 d_{98} 을 갖는 습식 분쇄 미네랄 물질을 포함한다.

[0196] 본 발명에 따른 방법은 통상의 기술자에게 공지된 하나 이상의 추가적인 방법 단계, 예컨대 분류 단계, 추가적인 습식 분쇄 단계, 첨가제 (예를 들어 안정화제, 레올로지 개질제, 살생물제 등)의 첨가 등을 포함할 수 있다.

[0197] 본 발명의 하나의 측면에서, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득되거나 수득 가능한 생성물이 제공된다.

[0198] 본 발명에 따른 용도

[0199] 본 발명의 또 다른 측면은 미네랄 물질 및 적어도 1종의 분산제를 포함하는 수성 현탁액의 습식 분쇄에 있어서 비 분쇄 에너지를 감소시키기 위한 습식 분쇄 첨가제로서의, 적어도 1종의 수산화물 염기의 용도에 관한 것이다.

[0200] "비 분쇄 에너지" (SGE)는 통상의 기술자에 의해 널리 공지되어 있으며 상식에 따라 결정될 수 있는 매개변수이다. 비 분쇄 에너지는 규정된 입자 크기 분포 및 고형분 함량을 갖는 특정 양의 공급 물질 (예를 들어 슬러리)을 원하는 입자 크기 분포 및 고형분 함량을 갖는 생성물 물질로 분쇄하는 데 필요한 분쇄 에너지를 규정한다.

[0201] 비 분쇄 에너지는 본원에서 kWh/T로 표시되며, 여기서 T는 습식 분쇄 공정을 거친 수성 현탁액에 포함된 건조 고형분의 메트릭 톤이다.

[0202] 원칙적으로, 비 분쇄 에너지는 하기와 같이 결정될 수 있다:

$$[0203] \quad SGE = \frac{\text{전력}}{\text{공급물 밀도} \cdot \text{공급물 유량} \cdot \text{공급물 고형분 함량}}$$

[0204] 여기서 "공급물 유량"은 체적 공급물 유량이다.

[0205] 비 분쇄 에너지는 공식 (I)에 의해 계산될 수 있다:

$$[0206] \quad (I) \quad SGE = \frac{P \cdot 1000}{M_{dryTot}}$$

[0207] 여기서 P는 전력 투입량 (kW)이고 M_{dryTot} 는 1시간 동안 미네랄 물질 공급물의 총 건조 질량 (kg/h)이다.

[0208] M_{dryTot} 는 공식 (II)에 의해 계산될 수 있다:

$$[0209] \quad (II) \quad M_{dryTot} = M_{dryL} \cdot FF$$

[0210] 여기서 M_{dryL} 은 수성 현탁액의 리터당 미네랄 물질의 총 건조 질량 (kg/L)이고 FF는 수성 현탁액의 공급물 유량 (L/h)이다.

[0211] M_{dryL} 은 공식 (III)에 의해 계산될 수 있다:

$$[0212] \quad (III) \quad M_{dryL} = \frac{\rho \cdot SC}{100}$$

[0213] 여기서 ρ 는 수성 현탁액의 밀도 (kg/L)이고 SC는 수성 현탁액의 고형분 함량 (%질량)이다.

[0214] 밀도 ρ 는 공식 (IV)에 의해 계산될 수 있다:

$$[0215] \quad (IV) \quad \rho = \frac{1}{1 - \frac{(d_{dry}-1) \cdot SC}{d_{dry} \cdot 100}} \cdot \rho_{H_2O}$$

[0216] 여기서 d_{dry} 는 건조 미네랄 물질 상대 밀도이고, SC는 수성 현탁액의 고형분 함량 (%질량)이고, ρ_{H_2O} 는 기준 물질인 물의 밀도 (1 kg/L)이다.

[0217] 비 분쇄 에너지는 공식 (V)에 의해 계산될 수 있다:

$$[0218] \quad (V) \quad SGE = \frac{P \cdot 10^5}{FF \cdot SC \cdot \rho_{H_2O}} \cdot \left(1 - \frac{(d_{dry}-1) \cdot SC}{d_{dry} \cdot 100}\right)$$

[0219] 여기서

- [0220] P는 전력 투입량 (kW)이고, FF는 수성 현탁액의 공급물 유량 (L/h)이고, SC는 수성 현탁액의 고형분 함량 (%질량)이고, ρ_{H_2O} 는 기준 물질인 물의 밀도 (1 kg/L)이고, d_{dry} 는 건조 미네랄 물질 상대 밀도이다.
- [0221] 비 분쇄 에너지의 감소는, 미네랄 물질 및 적어도 1종의 분산제를 포함하는 수성 현탁액의 습식 분쇄와 비교하여 결정되며, 여기서 습식 분쇄 첨가제로서 적어도 1종의 수산화물 염기를 사용하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 조건 하에 결정된다.
- [0222] 하나의 실시양태에 따라, 비 분쇄 에너지는 적어도 2%, 바람직하게는 적어도 4%, 더 바람직하게는 4 내지 25% (예를 들어 6 내지 25%, 6 내지 20%, 8 내지 25%, 8 내지 20%, 10 내지 25%, 또는 10 내지 20%)만큼 감소된다.
- [0223] "습식 분쇄 첨가제"는 습식 분쇄 단계 전에 및/또는 동안에 수성 현탁액에 첨가되는 첨가제인 것으로 이해되어야 한다.
- [0224] 미네랄 물질 (화학적 및 물리적 특성, 양 등), 적어도 1종의 수산화물 염기 (화학적 및 물리적 특성, 양 등) 및 적어도 1종의 분산제 (화학적 및 물리적 특성, 양 등)를 규정하기 위해, 본 발명에 따른 방법의 맥락에서 본원에서 상기에 규정된 바와 같은 실시양태 및 바람직한 실시양태, 및 종속항이 언급된다.
- [0225] 본 발명에 따른 용도의 일부 실시양태 및 바람직한 실시양태가 본 발명을 추가로 설명하기 위해 본원에서 하기에 규정된다. 그러나, 본 발명에 따른 방법의 맥락에서 본원에서 상기에 규정된 다른 실시양태가 또한 본 발명에 따른 용도의 측면 및 실시양태와 조합될 수 있음이 이해되어야 한다.
- [0226] 본 발명의 하나의 실시양태는 미네랄 물질 및 적어도 1종의 분산제를 포함하는 수성 현탁액의 습식 분쇄에 있어서 비 분쇄 에너지를 감소시키기 위한 습식 분쇄 첨가제로서의 적어도 1종의 수산화물 염기의 용도를 제공하며,
- [0227] 여기서 적어도 1종의 수산화물 염기는 적어도 1종의 1가, 2가 또는 3가 금속 양이온의 수산화물이고, 바람직하게는 적어도 1종의 수산화물 염기는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더 바람직하게는 적어도 1종의 수산화물 염기는 수산화나트륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 더 바람직하게는, 임의로 1종 이상의 추가적인 수산화물 염기와 조합된 수산화칼슘이고,
- [0228] 여기서 수성 현탁액은 수성 현탁액의 총 중량을 기준으로 적어도 70 wt% (예를 들어 70 내지 85 wt%), 바람직하게는 적어도 75 wt% (예를 들어 75 내지 85 wt%)의 고형분 함량을 갖고,
- [0229] 여기서 미네랄 물질은, 바람직하게는 적어도 90 wt% (예를 들어 90 내지 99.8 wt%), 더 바람직하게는 적어도 95 wt% (예를 들어 90 내지 99.8 wt%)의 탄산칼슘 함량을 갖는, 탄산칼슘-함유 물질이고,
- [0230] 여기서 적어도 1종의 분산제는 적어도 1종의 다가전해질 분산제이다.
- [0231] 본 발명의 하나의 실시양태는 미네랄 물질 및 적어도 1종의 분산제를 포함하는 수성 현탁액의 습식 분쇄에 있어서 비 분쇄 에너지를 감소시키기 위한 습식 분쇄 첨가제로서의 적어도 1종의 수산화물 염기의 용도를 제공하며,
- [0232] 여기서 적어도 1종의 수산화물 염기는 적어도 1종의 1가, 2가 또는 3가 금속 양이온의 수산화물이고, 바람직하게는 적어도 1종의 수산화물 염기는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더 바람직하게는 적어도 1종의 수산화물 염기는 수산화나트륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되고, 더욱 더 바람직하게는, 임의로 1종 이상의 추가적인 수산화물 염기와 조합된 수산화칼슘이고,
- [0233] 여기서 적어도 1종의 수산화물 염기는 25 내지 1000 pm의 범위, 바람직하게는 50 내지 850 ppm의 범위, 더 바람직하게는 50 내지 750 ppm의 범위, 더욱 더 바람직하게는 100 내지 700 ppm의 범위의 양으로 사용되고,
- [0234] 여기서 수성 현탁액은 수성 현탁액의 총 중량을 기준으로 적어도 70 wt% (예를 들어 70 내지 85 wt%), 바람직하게는 적어도 75 wt% (예를 들어 75 내지 85 wt%)의 고형분 함량을 갖고,
- [0235] 여기서 미네랄 물질은, 바람직하게는 적어도 90 wt% (예를 들어 90 내지 99.8 wt%), 더 바람직하게는 적어도 95 wt% (예를 들어 90 내지 99.8 wt%)의 탄산칼슘 함량을 갖는, 탄산칼슘-함유 물질이고,
- [0236] 여기서 적어도 1종의 분산제는 적어도 1종의 다가전해질 분산제이고,
- [0237] 여기서 적어도 1종의 분산제는 습식 분쇄 단계에서 미네랄 물질의 총 건조 중량을 기준으로 적어도 0.1 wt% (예를 들어 0.1 내지 2 wt%), 바람직하게는 적어도 0.2 wt% (예를 들어 0.2 내지 2 wt%)의 양으로 존재한다.

- [0238] 본 발명의 하나의 실시양태는 미네랄 물질 및 적어도 1종의 분산제를 포함하는 수성 현탁액의 습식 분쇄에 있어서 비 분쇄 에너지를 감소시키기 위한 습식 분쇄 첨가제로서의, 적어도 1종의 수산화물 염기의 용도를 제공하며,
- [0239] 여기서 적어도 1종의 수산화물 염기는 수산화칼슘이고,
- [0240] 여기서 적어도 1종의 수산화물 염기는 25 내지 1000 ppm의 범위, 바람직하게는 50 내지 850 ppm의 범위, 더 바람직하게는 50 내지 750 ppm의 범위, 더욱 더 바람직하게는 100 내지 700 ppm의 범위의 양으로 사용되고,
- [0241] 여기서 수성 현탁액은 수성 현탁액의 총 중량을 기준으로 적어도 70 wt% (예를 들어 70 내지 85 wt%), 바람직하게는 적어도 75 wt% (예를 들어 75 내지 85 wt%)의 고형분 함량을 갖고,
- [0242] 여기서 미네랄 물질은, 바람직하게는 적어도 90 wt% (예를 들어 90 내지 99.8 wt%), 더 바람직하게는 적어도 95 wt% (예를 들어 90 내지 99.8 wt%)의 탄산칼슘 함량을 갖는, 탄산칼슘-함유 물질이고,
- [0243] 여기서 적어도 1종의 분산제는 적어도 1종의 아크릴산 또는 메타크릴산의 중합체 또는 공중합체이고,
- [0244] 여기서 적어도 1종의 분산제는 습식 분쇄 단계에서 미네랄 물질의 총 건조 중량을 기준으로 적어도 0.1 wt% (예를 들어 0.1 내지 2 wt%), 바람직하게는 적어도 0.2 wt% (예를 들어 0.2 내지 2 wt%)의 양으로 존재한다.
- [0245] 본 발명의 추가의 비-제한적인 측면 및 실시양태는 하기 번호가 매겨진 조항에서 규정된다:
- [0246] [1] 습식 분쇄 미네랄 물질의 제조 방법이며,
- [0247] a) 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 제공하는 단계로서, 여기서 수성 현탁액은 8.0 이상의 pH 값을 갖는 것인 단계;
- [0248] b) 적어도 1종의 수산화물 염기를 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액에 첨가하는 단계;
- [0249] c) 단계 b) 동안에 및/또는 후에 수성 현탁액을 습식 분쇄하여 습식 분쇄 미네랄 물질을 포함하는 수성 현탁액을 수득하는 단계를 포함하고,
- [0250] 여기서 습식 분쇄는 적어도 1종의 분산제의 존재 하에 수행되고,
- [0251] 여기서 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액은 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 수득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.10 더 높은 pH 값을 갖는 것인,
- [0252] 습식 분쇄 미네랄 물질의 제조 방법.
- [0253] [2] 실시양태 [1]에 있어서, 미네랄 물질이 탄산마그네슘- 및/또는 탄산칼슘-함유 물질이고, 바람직하게는 탄산칼슘-함유 물질의 총 중량을 기준으로 적어도 50.0 wt%의 탄산칼슘 함량을 갖는 탄산칼슘-함유 물질인 것인 방법.
- [0254] [3] 실시양태 [1] 또는 [2]에 있어서, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액이 수성 현탁액의 총 중량을 기준으로 적어도 10.0 wt%, 바람직하게는 적어도 50.0 wt%, 더 바람직하게는 적어도 70.0 wt%, 가장 바람직하게는 적어도 75.0 wt%의 고형분 함량을 갖는 것인 방법.
- [0255] [4] 실시양태 [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 있어서, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액이 습식 분쇄 단계 c) 동안에 존재하는 적어도 1종의 분산제를 포함하는 것인 방법.
- [0256] [5] 실시양태 [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 있어서, 단계 a)에서 제공된 수성 현탁액의 pH 값이 단계 b)에서 9.60 초과 내지 11.90, 바람직하게는 9.70 내지 11.60, 더 바람직하게는 9.70 내지 11.00의 범위의 값으로 증가되는 것인 방법.
- [0257] [6] 실시양태 [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 있어서, 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액이 단계 b)를 수행하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 방법에 의해 수득된 비교용 수성 현탁액의 pH 값보다 적어도 0.20, 바람직하게는 적어도 0.30 더 높은 pH 값을 갖고/거나, 여기서 단계 c)에서 수득된 수성 현탁액이 9.30 초과인 pH 값을 갖는 것인 방법.
- [0258] [7] 실시양태 [1] 내지 [6] 중 어느 하나에 있어서, 단계 b)에서 첨가되는 적어도 1종의 수산화물 염기가 적어도 1종의 1가, 2가 또는 3가 금속 양이온의 수산화물이고, 바람직하게는 수산화리튬, 수산화나트륨,

수산화칼륨, 수산화마그네슘, 수산화칼슘, 수산화알루미늄, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 방법.

- [0260] [8] 실시양태 [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 있어서, 단계 b)에서 첨가되는 적어도 1종의 수산화물 염기가, 임의로 또 다른 수산화물 염기와 조합된 수산화칼슘인 것인 방법.
- [0261] [9] 실시양태 [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 있어서, 적어도 1종의 수산화물 염기가 단계 b)에서 25 내지 1000 ppm, 바람직하게는 50 내지 750 ppm, 더 바람직하게는 100 내지 400 ppm의 범위의 양으로 첨가되며, 여기서 "ppm"은 건조 미네랄 물질 백만부당 적어도 1종의 수산화물 염기의 부로서 규정되는 것인 방법.
- [0262] [10] 실시양태 [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 있어서, 적어도 1종의 분산제가 적어도 1종의 이온성 분산제, 바람직하게는 다가전해질 분산제, 더 바람직하게는 카르복실레이트 관능기를 보유하는 반복 단위를 포함하는 다가전해질 분산제인 것인 방법.
- [0263] [11] 실시양태 [1] 내지 [10] 중 어느 하나에 있어서, 적어도 1종의 분산제가 아크릴산, 메타크릴산, 말레산, 말레산 무수물, 및 이들의 염으로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체로부터 유도된 반복 단위를 포함하는 적어도 1종의 중합체이고, 바람직하게는 아크릴산의 중합체 또는 공중합체 또는 메타크릴산의 중합체 또는 공중합체인 것인 방법.
- [0264] [12] 실시양태 [1] 내지 [11] 중 어느 하나에 있어서, 적어도 1종의 분산제가 습식 분쇄 단계 c)에서 미네랄 물질의 총 건조 중량을 기준으로 적어도 0.1 wt%, 바람직하게는 적어도 0.2 wt%의 양으로 존재하는 것인 방법.
- [0265] [13] 실시양태 [1] 내지 [12] 중 어느 하나에 있어서, 적어도 1종의 분산제를 단계 b) 전에, 동안에 및/또는 후에, 바람직하게는 단계 b) 전에 첨가하는 것인 방법.
- [0266] [14] 실시양태 [1] 내지 [13] 중 어느 하나에 있어서, 단계 c)에서 수득된 습식 분쇄 미네랄 물질이 0.1 내지 5.0 마이크로미터, 바람직하게는 0.2 내지 5.0 마이크로미터의 범위의 중량-중량 입자 크기 d_{50} 및/또는 0.5 내지 20 마이크로미터, 바람직하게는 1.0 내지 20 마이크로미터의 범위의 중량-기준 탐 컷 입자 크기 d_{98} 을 갖는 것인 방법.
- [0267] [15] 미네랄 물질 및 적어도 1종의 분산제를 포함하는 수성 현탁액의 습식 분쇄에 있어서 비 분쇄 에너지를 감소시키기 위한 습식 분쇄 첨가제로서의, 적어도 1종의 수산화물 염기의 용도.
- [0268] 하기에서, 본 발명은 특정 실시예에 의해 추가로 설명되지만, 상기 실시예는 어떠한 방식으로든 본 발명을 제한하는 것으로 이해되어서는 안 된다.
- [0269] 실시예 섹션
- [0270] A. 측정 방법
- [0271] 하기 측정 방법이 실시예 및 청구범위에서 주어진 매개변수를 평가하기 위해 사용된다.
- [0272] pH 측정
- [0273] 임의의 pH 값을 25°C (+/- 1°C)에서 메틀러-톨레도(Mettler-Toledo) 세븐 이지(Seven Easy) pH 측정기 및 메틀러-톨레도 인랩 루틴 프로(InLab Routine Pro) pH 전극을 사용하여 측정하였다. 기기의 2점 교정 (세그먼트 방법에 따름)을 먼저 25°C에서 7 및 10의 pH 값을 갖는 시판 완충 용액 (메틀러 제품)을 사용하여 수행하였다. 기록된 pH 값은 기기에 의해 감지된 종말점 값이었다 (신호는 지난 6초 동안의 평균으로부터 0.1 mV 미만의 차이를 나타냄). 측정되는 임의의 샘플을 pH 측정 직전에 10초 동안 수동 교반하였다.
- [0274] 전도도 측정
- [0275] 현탁액을 10초 동안 수동 교반한 직후에, 현탁액의 전도도를 25°C (+/- 1°C)에서, 상응하는 WTW 테트라콘(Tetracon) 325 전도도 프로브가 장착된, WTW로부터의 Cond 315i 기기를 사용하여 측정하였다. 전도도에 미치는 온도의 영향을 비선형 보정 모드로 자동으로 보정하였다. 측정된 전도도를 기준 온도 25°C에 대해 기록하였다. 기록된 전도도 값은 기기에 의해 감지된 종말점 값이었다 (종말점은 측정된 전도도가 지난 10초 동안의 평균으로부터 0.5% 미만의 차이를 나타내고 온도가 지난 15초 동안 0.3°C 미만의 차이를 나타내는 경우임).
- [0276] 입자 크기 분포 및 중량 중앙 입자 직경

[0277] 미립자 물질의 입자 크기 분포 (직경 X의 입자의 질량%) 및 중량 중앙 입자 직경 (d_{50})을 침전 방법, 즉 중력 장에서의 침전 거동 분석을 통해 결정하였다. 측정을 25°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$)에서 세디그래프(Sedigraph)TM 5100을 사용하여 수행하였다. 방법 및 기기는 통상의 기술자에게 공지되어 있으며 통상적으로 충전제 및 미네랄의 입자 크기를 결정하는 데 사용된다. 측정을 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 의 0.1 중량% 수용액에서 수행하였다. 샘플을 고속 교반기 및 초음파조를 사용하여 분산시켰다.

[0278] 점도 측정

[0279] 브룩필드 점도를 DV-E 모델 브룩필드TM 점도계를 사용하여 적절한 디스크 스핀들 3 또는 4를 사용해서 100 rpm (분당 회전수)의 회전 속도에서 교반한 지 1분 후에 (다른 표시가 나타나지 않는 경우) 측정하였다. 추가의 표시가 나타나지 않는 경우에, 점도를 25°C ($\pm 1^{\circ}\text{C}$)에서 측정하였다. 샘플을 처음에 10초 동안 빠르게 재교반한 후에 안정화 단계 직후에 측정하였고 이어서 그대로 두었다. 점도를 측정 전에 샘플의 재교반 없이 7일 후에 재측정하였고, 다시 14일 후에, 재교반 전에 한 번 및 2분 동안의 샘플의 수동 교반 후에 한 번 재측정하였다.

[0280] 현탁액 중 물질의 중량 고형분 (중량%)

[0281] 중량 고형분을, 고형 물질의 중량을 수성 현탁액의 총 중량으로 나눔으로써, 결정하였다. 고형 물질의 중량을, 현탁액의 수성상을 증발시키고 수득된 물질을 일정한 중량으로 건조시킴으로써 수득된 고형 물질의 칭량함으로써, 결정하였다.

[0282] B. 물질

[0283] 미네랄 물질

[0284] 하기 탄산칼슘-함유 물질 A를 시험 실험 1-23을 위한 미네랄 물질로서 사용하였다:

[0285] $50\ \mu\text{m}$ 의 d_{98} 값, $10\ \mu\text{m}$ 의 d_{50} 값, 및 $2\ \mu\text{m}$ 의 d_{20} 값을 갖는, 이탈리아 아벤자에서 나는 천연 CaCO_3 대리석.

[0286] 하기 탄산칼슘-함유 물질 B를 시험 실험 24-26을 위한 미네랄 물질로서 사용하였다:

[0287] $18\ \mu\text{m}$ 의 d_{98} 값, $5\ \mu\text{m}$ 의 d_{50} 값, 및 $1.5\ \mu\text{m}$ 의 d_{20} 값을 갖는, 오스트리아 구메른에서 나는 천연 CaCO_3 석회석.

[0288] 분산제

[0289] 시험 실험에 사용된 분산제는 하기 표 1에 기술되어 있다.

[0290] <표 1> 분산제

분산제	조성	Mw [g/mol]	중화 [mol%]
A	아크릴산의 단독중합체	6000	70% Na^+ , 30% Ca^{2+}
B	아크릴산의 단독중합체	7000	50% Na^+ 50% Ca^{2+}
C	아크릴산의 단독중합체	7000	100% Na^+
D	아크릴산의 단독중합체	4000	100% Na^+

[0291]

[0292] 수산화물 염기 (습식 분쇄 첨가제)

[0293] 본 발명에 따른 습식 분쇄 첨가제로서 사용된 수산화물 염기는 하기 표 2에 기술되어 있다:

[0294] <표 2> 수산화물 염기

명칭	화학식	상표	순도
수산화나트륨	NaOH	GPR 렉타퍼(RECTAPUR) (VWR)	> 98%
수산화칼슘	Ca(OH) ₂	하이ジア칼(HYGIACAL)® 80 (ECL)	> 93%
수산화마그네슘	Mg(OH) ₂	마그니핀(Magnifin) H10 (후버 마틴스위크(Huber Martinswerk))	> 95%

[0295]

C. 시험 결과

[0296]

1. 실험 1 내지 6

[0297]

1차 실험 습식 분쇄

[0298]

[0299] 현탁액의 총 중량을 기준으로 76 wt% (+/- 1 wt%)의 고형분 함량을 갖는 수성 현탁액을, 수돗물, 3000 ppm의 분산제 A 및 탄산칼슘-함유 물질 A를 이스트랄(Ystral) 혼합기 (디스퍼믹스(Dispermix), 독일 이스트랄 게엠베하(Ystral GmbH))를 사용하여 혼합함으로써 제조하였고, 이어서 임의로 300 ppm의 Ca(OH)₂를 습식 분쇄 첨가제로서 첨가하였다. Ca(OH)₂는 수성 현탁액 전체에 걸쳐 pH가 균일하게 증가하도록 하기 위해 첨가되었다. 후속적으로, 수득된 혼합물을 0.7 내지 1.4 mm의 직경의 지르콘 실리케이트 비드를 사용하여 200-리터 수직 어트리터(atritor) 밑에서 습식 분쇄하였다. 슬러리 온도는 밀 입구에서는 20℃였으며 출구에서는 90 내지 100℃였다. 적어도 60% < 2 μm의 입자 크기 분포에 도달하기 위해 밀 매개변수를 조정하였다. 이러한 단계에 대한 결과는 하기 표 3A 및 3B에 나와 있다.

[0300]

<표 3A> 습식 분쇄 첨가제로서의 Ca(OH)₂의 존재 또는 부재 하의 탄산칼슘-함유 물질 A를 포함하는 수성 현탁액의 습식 분쇄

실험	Ca(OH) ₂ 의 양	pH (공급물)	슬러리 점도 mPa.s	PSD			pH (생성물)
	ppm			% < 2 μm	% < 1 μm	d ₅₀ [μm]	
1 (비교용)	0	9.59	133	60.3	38.0	1.50	9.31
2 (본 발명에 따름)	300	11.82*	108	59.0	37.1	1.55	10.48**

[0301]

* 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 후

[0302]

** 본 발명에 따른 방법의 단계 c) 후

[0303]

<표 3B> 비 분쇄 에너지 (SGE)

[0304]

실험	SGE	SGE 개선 (감소)
	kWh/T _{dry}	%
1 (비교용)	68	/
2 (본 발명에 따름)	64	- 5.9

[0305]

2차 실험 습식 분쇄

[0306]

[0307] 후속 단계에서, 표 3A에 제시된 수성 현탁액을 0.3 내지 0.7 mm의 직경의 지르콘 실리케이트 비드를 사용하여 200-리터 수직 어트리터 밑에서 다시 한 번 습식 분쇄하였다. 분산제 B를 표 4에 나와 있는 바와 같이 분쇄 동안에 밀 저부에 3000 및 2500 ppm 함량으로 주입하였다.

[0308]

<표 4> 실험 1 및 실험 2에서 수득된 습식 분쇄 탄산칼슘-함유 물질을 포함하는 수성 현탁액의 2차 실험 습식 분쇄를 위한 분산제

실험	공급 현탁액	분산제	분산제의 양
			ppm
3 (비교용)	실험 1	B	3000
4 (비교용)	실험 1	B	2500
5 (본 발명에 따름)	실험 2	B	3000
6 (본 발명에 따름)	실험 2	B	2500

[0309]

[0310]

모든 경우에, 슬러리 온도는 밀 입구에서는 50℃였고 출구에서는 90 내지 100℃였다. 적어도 90% < 2 μm의 입자 크기 분포에 도달하기 위해 밀 매개변수를 조정하였다. 이러한 시험 실험의 목적은 2차 실행 시 임의의 추가적인 수산화물 염기의 첨가 없이도 분쇄 에너지를 개선할 수 있는지를 연구하는 것이었다. 새로이 분쇄된 슬러리에 대한 결과가 표 5A 및 5B에 나와 있다.

[0311]

<표 5A> 실험 3 내지 6의 습식 분쇄 매개변수

실험	고형분 함량	슬러리 점도	PSD			pH (생성물)
	%		mPa.s	% < 2 μm	% < 1 μm	
3 (비교용)	77.8	175	89.8	61.2	0.74	9.26
4 (비교용)	77.9	188	89.7	60.9	0.73	9.22
5 (본 발명에 따름)	77.6	161	90.0	60.4	0.75	9.87
6 (본 발명에 따름)	77.7	160	89.4	59.6	0.76	9.86

[0312]

[0313]

<표 5B> 비 분쇄 에너지 (SGE)

실험	SGE	SGE 개선 (감소)
	kWh/T _{dry}	%
3 (비교용)	73	/
4 (비교용)	78	+ 6.8
5 (본 발명에 따름)	70	- 4.1
6 (본 발명에 따름)	70	- 4.1

[0314]

[0315]

표 3A, 3B, 5A 및 5B로부터, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 탄산칼슘-함유 물질을 포함하는 수성 현탁액의 1차 및 2차 실행 습식 분쇄에 필요한 비 분쇄 에너지는, 습식 분쇄 첨가제로서 수산화물 염기를 첨가하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 조건 하에서 수행되는 비교용 방법과 비교하여 감소된다는 것을 알 수 있다.

[0316]

2. 실험 7 내지 17

[0317]

1차 실행 습식 분쇄

[0318]

76 wt% (+/- 1 wt%)의 고형분 함량 및 적어도 60% < 2 μm의 입자 크기 분포를 갖는 여러 수성 현탁액을 상기 실험 1에 기술된 바와 같이, 즉 이 단계에서 습식 분쇄 첨가제로서 수산화물 염기를 첨가하지 않고서, 수직 어트리터 밀에서 습식 분쇄함으로써 제조하였다.

[0319]

2차 실행 습식 분쇄

[0320]

이어서 다양한 수산화물 염기를 3 내지 5 wt% 수성 용액/현탁액 형태 (수산화물 염기의 용해도에 따라 다름)로 진술된 현탁액에 첨가하였다. 이후에 각각의 현탁액을 0.3 내지 0.7 mm의 직경의 지르콘 실리케이트 비드를 사용하여 200-리터 수직 어트리터 밀에서 다시 한 번 습식 분쇄하였다. 분쇄 동안에 다양한 양의 분산제를 밀 저부에 주입하였다. 모든 실험에서, 적어도 90%의 < 2 μm의 입자 크기 분포에 도달하기 위해 밀 매개변수를 조정하였으며, 슬러리 온도는 밀 입구에서는 50℃였고, 출구에서는 90 내지 100℃였다. 다양한 실험 매개변수가 표 6에 기술되어 있다.

[0321] <표 6> 탄산칼슘-함유 물질을 포함하는 수성 현탁액의 2차 실행 습식 분쇄를 위한 수산화물 염기 및 분산제

실험	수산화물 염기	수산화물 염기의 양	2차 실행 시 주입된 분산제	분산제의 양
		ppm		ppm
4 (비교용)	없음	0	B	2500
7 (본 발명에 따름)	NaOH	140	B	2500
8 (본 발명에 따름)	Ca(OH) ₂	200	B	2500
9 (본 발명에 따름)	Mg(OH) ₂	160	B	2500
10 (본 발명에 따름)	Ca(OH) ₂	75	B	2500
11 (본 발명에 따름)	Ca(OH) ₂	100	B	2500
12 (본 발명에 따름)	Ca(OH) ₂	300	B	2500
13 (본 발명에 따름)	Ca(OH) ₂	500	B	2500
14 (비교용)	없음	0	C	3000
15 (비교용)	없음	0	D	3000
16 (본 발명에 따름)	Ca(OH) ₂	300	C	3000
17 (본 발명에 따름)	Ca(OH) ₂	300	D	3000

[0322]

[0323] 실험 7 내지 9에서는, 분쇄 동안에 다량의 분산제 B를 밀 저부에 주입하면서, 다양한 수산화물 염기를 시험하였다. 결과는 표 7A 및 7B에 기술되어 있다.

[0324] <표 7A> 습식 분쇄 첨가제로서의 다양한 수산화물의 존재 하의 탄산칼슘-함유 물질을 포함하는 수성 현탁액의 습식 분쇄

실험	pH (공급물)	고형분 함량	슬러리 점도	PSD			pH (생성물)
		%		mPa.s	% < 2 μm	% < 1 μm	
4 (비교용)	9.31	77.9	188	89.7	60.9	0.73	9.22
7 (본 발명에 따름)	10.05*	77.6	166	90.3	60.4	0.74	9.63
8 (본 발명에 따름)	10.05*	77.8	150	88.0	57.5	0.81	9.61
9 (본 발명에 따름)	9.30*	77.8	181	90.6	61.1	0.74	9.35

[0325]

[0326] * 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 후

[0327] <표 7B> 비 분쇄 에너지 (SGE)

실험	SGE	SGE 개선 (감소)
	kWh/T _{dry}	%
4 (비교용)	78	/
7 (본 발명에 따름)	71	-8.9
8 (본 발명에 따름)	64	-17.9
9 (본 발명에 따름)	73	-6.4

[0328]

[0329] 표 7A 및 7B로부터, 본 발명에 따른 방법에 의해 수득된 탄산칼슘-함유 물질을 포함하는 수성 현탁액의 2차 실행 습식 분쇄 전에 습식 분쇄 첨가제로서 수산화물 염기를 첨가하면, 습식 분쇄 첨가제로서 수산화물 염기를 첨가하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 조건 하에서 수행되는 비교용 방법과 비교하여, 필요한 비 분쇄 에너지가 체계적으로 감소된다는 것을 알 수 있다. 수산화칼슘은 습식 분쇄 첨가제로서 시험된 다양한 수산화물 염기 중에서 가장 좋은 결과를 제공한다.

[0330] 실험 10 내지 13에서는 습식 분쇄 첨가제로서 다양한 양의 Ca(OH)₂를 사용하는 것이 탄산칼슘-함유 물질을 포함하는 수성 현탁액을 분쇄하는 데 필요한 비 분쇄 에너지의 감소에 어떤 영향을 미치는지를 시험하였다. 그 결과는 습식 분쇄를 위한 바람직한 pH 범위 (즉, 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 후의 수성 현탁액의 pH 값의 범

위)를 알려주며, 표 9 및 10에 기술되어 있다.

[0331] <표 8> 습식 분쇄 첨가제로서 다양한 양의 Ca(OH)₂를 갖는 탄산칼슘-포함 물질 현탁액의 습식 분쇄

실험	pH (공급물)	SGE	SGE 개선	고형분 함량	슬러리 점도	PSD		
		kWh/T _{dry}	%	%	mPa.s	% < 2 μm	% < 1 μm	d ₅₀ [μm]
4 (비교용)	9.31	78	/	77.9	188	89.7	60.9	0.73
8 (본 발명에 따름)	10.05*	64	-17.9	77.8	150	88.0	57.5	0.81
10 (본 발명에 따름)	9.66*	71	-9.0	78.0	167	90.8	60.7	0.75
11 (본 발명에 따름)	9.72*	65	-16.7	77.8	164	90.3	60.2	0.76
12 (본 발명에 따름)	10.63*	65	-16.7	77.8	167	90.7	61.0	0.74
13 (본 발명에 따름)	11.55*	68	-12.8	78.2	160	88.3	60.7	0.73

[0332]

* 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 후.

[0333]

[0334] 표 8에 제시된 결과는, pH 값을 9.6 초과 내지 11.6의 범위로 증가시키기 위해 수성 현탁액에 수산화물 염기를 첨가하면, 습식 분쇄 첨가제로서 수산화물 염기를 첨가하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 조건 하에서 수행되는 비교용 방법과 비교하여, 비 분쇄 에너지가 감소된다는 것을 보여준다.

[0335]

[0336] 실험 14 내지 17에서는, 분쇄 동안에 밀 저부에 다시 주입되는 Ca(OH)₂와 조합된 다양한 분산제의 사용에 대해 시험하였다. 결과는 표 9A 및 9B에 기술되어 있다.

[0337]

[0338] <표 9A> 습식 분쇄 첨가제로서의 수산화물 염기의 존재 또는 부재 하의 탄산칼슘-함유 물질 및 다양한 분산제를 포함하는 수성 현탁액의 습식 분쇄

실험	pH (공급물)	고형분 함량	슬러리 점도	PSD			pH (생성물)
		%	mPa.s	% < 2 μm	% < 1 μm	d ₅₀ [μm]	
14 (비교용)	9.32	77.7	185	91.7	63.1	0.69	9.63
15 (비교용)	9.32	77.4	220	92.3	63.5	0.69	9.72
16 (본 발명에 따름)	11.08*	77.5	188	91.5	62.5	0.72	10.34
17 (본 발명에 따름)	11.08*	77.7	220	92.2	63.1	0.71	10.41

[0339]

* 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 후.

[0340]

[0341] <표 9B> 비 분쇄 에너지 (SGE)

실험	SGE	SGE 개선
	kWh/T _{dry}	%
14 (비교용)	81	/
15 (비교용)	75	/
16 (본 발명에 따름)	77	-4.9
17 (본 발명에 따름)	72	-4.0

[0342]

[0343] 표 9A 및 9B는 2차 실험 습식 분쇄 단계에서 분산제 B 대신 분산제 C 및 D를 첨가하면 비 분쇄 에너지가 감소된다는 것을 보여준다.

[0344]

3. 실험 18 내지 23

[0345]

1차 실험 습식 분쇄

[0346]

76 wt% (+/- 1 wt%)의 고형분 함량 및 적어도 60% < 2 μm의 입자 크기 분포를 갖는 수성 현탁액을 상기 실험 1에 기술된 바와 같이, 즉 이 단계에서 습식 분쇄 첨가제로서 수산화물 염기를 첨가하지 않고서, 수직 어트리터

밀에서 습식 분쇄함으로써 제조하였다.

[0345] 2차 실행 습식 분쇄

[0346] 이어서 300 ppm의 Ca(OH)₂를 3 내지 5 wt% 수성 현탁액 형태로 전술된 현탁액에 첨가하였다. 이후에 각각의 현탁액을 0.3 내지 0.7 mm의 직경의 지르콘 실리케이트 비드를 사용하여 200-리터 수직 어트리터 밀에서 다시 한번 습식 분쇄하였다. 슬러리 온도는 밀 입구에서는 50℃였고 출구에서는 90 내지 100℃였다. 적어도 77% < 1 μm의 입자 크기 분포에 도달하기 위해, 표 10에 기술된 바와 같이, 분쇄 동안에 다양한 양의 분산제 B를 밀 저부에 주입하면서, 밀 매개변수를 조정하였다. 그 결과는 표 11A 및 11B에 기술되어 있다.

[0347] <표 10> 습식 분쇄 첨가제로서의 수산화물 염기의 존재 또는 부재 하의 탄산칼슘-함유 물질 및 다양한 양의 분산제를 포함하는 수성 현탁액의 습식 분쇄

실험	수산화물 염기	수산화물 염기의 양	2차 실행 시 주입된 분산제	분산제의 양
		ppm		ppm
18 (비교용)	없음	0	B	5000
19 (비교용)	없음	0	B	5500
20 (비교용)	없음	0	B	6000
21 (본 발명에 따름)	Ca(OH) ₂	300	B	5000
22 (본 발명에 따름)	Ca(OH) ₂	300	B	5500
23 (본 발명에 따름)	Ca(OH) ₂	300	B	6000

[0348]

[0349] <표 11A>

실험	pH (공급물)	고형분 함량	슬러리 점도	PSD			pH (생성물)
		%		mPa.s	% < 2 μm	% < 1 μm	
18 (비교용)	9.38	77.5	303	97.6	78.3	0.51	9.08
19 (비교용)	9.38	77.6	302	97.3	78.8	0.51	9.05
20 (비교용)	9.38	78.0	279	97.0	76.5	0.53	9.09
21 (본 발명에 따름)	10.52*	77.9	296	97.7	77.5	0.53	9.50
22 (본 발명에 따름)	10.52*	78.0	271	97.0	77.3	0.52	9.51
23 (본 발명에 따름)	10.52*	78.0	284	97.3	77.5	0.52	9.49

[0350]

[0351] * 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 후.

[0352] <표 11B> 비 분쇄 에너지 (SGE)

실험	SGE	SGE 개선
	kWh/T _{dry}	%
18 (비교용)	157	/
19 (비교용)	149	/
20 (비교용)	142	/
21 (본 발명에 따름)	136	-13.3
22 (본 발명에 따름)	130	-12.8
23 (본 발명에 따름)	130	-8.5

[0353]

[0354] 표 11A 및 11B는 탄산칼슘-함유 물질을 입자의 77 중량%가 1 μm 미만의 입자 크기를 갖는 매우 미세한 입자 크기 분포로 습식 분쇄할 때에도 본 발명에 따른 방법의 유리한 효과가 달성될 수 있다는 것을 보여준다.

[0355] 3. 실험 24 내지 26

[0356] 메이크다운 제조

[0357] 현탁액의 총 중량을 기준으로 77 wt% (+/- 1 wt%)의 고형분 함량을 갖는 수성 현탁액을, 수돗물, 1500 ppm의 분산제 A, 5500 ppm의 분산제 B, 700 ppm의 분산제 D, 및 탄산칼슘-함유 물질 B를 고전단 수직 혼합기 (디스퍼룩스(Disperlux) TD100, 독일 펜드라울릭(Pendraulik))를 사용하여 혼합함으로써 제조하였다.

[0358] 이어서, 생성된 수성 현탁액을 절반씩 둘로 나누었다. 첫 번째 절반을 실험 24에 사용하기 위해 남겨두었다. 현탁액의 두 번째 절반에는, 실험 25에 사용하기 위해, 습식 분쇄 첨가제로서 200 ppm의 Ca(OH)₂를 첨가하였다. Ca(OH)₂는 수성 현탁액 전체에 걸쳐 pH가 균일하게 증가하도록 하기 위해 첨가되었다.

[0359] 후속적으로, 현탁액의 총 중량을 기준으로 77 wt% (+/- 1 wt%)의 고형분 함량을 갖는 또 다른 수성 현탁액을, 수돗물, 1500 ppm의 분산제 A, 5500 ppm의 분산제 B, 700 ppm의 분산제 D, 및 탄산칼슘-함유 물질 B를 고전단 수직 혼합기 (디스퍼룩스 TD100, 독일 펜드라울릭)를 사용하여 혼합함으로써 제조하였다. 이어서 이러한 현탁액에는, 실험 26에 사용하기 위해, 습식 분쇄 첨가제로서 600 ppm의 Ca(OH)₂를 첨가하였다.

[0360] 표 12에는, 습식 분쇄 첨가제가 첨가되거나 첨가되지 않은 모든 3종의 현탁액의 특성이 기술되어 있다.

[0361] <표 12> 습식 분쇄 첨가제로서의 수산화물 염기의 존재 또는 부재 하의 탄산칼슘-함유 물질을 포함하는 수성 현탁액 공급물의 특성

실험	수산화물 염기	수산화물 염기의 양	고형분 함량	pH (공급물)	점도
		ppm	%wt		mPa.s
24 (비교용)	없음	0	77.1%	8.62	346
25 (비교용)	Ca(OH) ₂	200	77.1%	9.69*	377
26 (본 발명에 따름)	Ca(OH) ₂	600	77.5%	11.39*	244

[0362]

[0363] * 본 발명에 따른 방법의 단계 b) 후

[0364] 습식 분쇄

[0365] 이어서 각각의 혼합물을 0.7 내지 1.4 mm의 직경의 지르콘 실리케이트 비드를 사용하여 6-리터 배치 수평 어트 리터 밀에서 습식 분쇄하였다. 입자 크기 분포 d50 = 0.6 ± 0.1 μm에 도달하기 위해 밀 매개변수를 조정하였다. pH 및 입자 크기 분포 값이 분쇄 효율에 미치는 영향을 결정하기 위해 그것을 실험 전체에 걸쳐 취하였다. 결과는 표 13A 및 13B에 나와 있다.

[0366] <표 13A> 습식 분쇄 첨가제로서의 Ca(OH)₂의 존재 또는 부재 하의 탄산칼슘-함유 물질 B를 포함하는 수성 현탁액의 습식 분쇄

실험	PSD (공급물)	분쇄 시간	안정한 분쇄 온도 °C	PSD (생성물)**	pH (생성물)**	점도 mPa.s	고형분 함량 %wt
	d50 (μm)			d50 (μm)			
24 (비교용)	5.3	80	64	0.6	9.00	320	77.4%
25 (비교용)	5.3	80	73	0.6	9.13	383	77.4%
26 (본 발명에 따름)	5.4	75	64	0.7	9.65	278	77.6%

[0367]

[0368] ** 본 발명에 따른 방법의 단계 c) 후

[0369] 표 13A는 실험 24에서 수산화칼슘을 첨가하지 않았더니 9.00의 pH 값을 갖는 수성 현탁액이 생성물로서 제공되었다는 것을 보여준다. 실험 25에서 200 ppm의 수산화칼슘을 첨가하였더니 9.13의 pH 값을 갖는 수성 현탁액이 생성물로서 제공되었다. 실험 24 및 25에서, 30분의 분쇄 시간 후에 pH 값이 거의 동일하였고, 즉, 두 실험 모두 30분의 분쇄 시간 후에 거의 동일한 평형 pH에 도달하였다.

[0370] 이론에 얽매이기를 바라지 않고서, 발명자들은 습식 분쇄 첨가제로서의 수산화물의 양이 불충분할 경우에 (실험

25에 나와 있는 바와 같음), 첨가제로부터의 모든 추가적인 수산화 이온이 분산제 및/또는 분쇄 미네랄의 새로운 결정 표면과 반응하여, 습식 분쇄 첨가제의 부재 하에 (실험 24에서 설명된 바와 같음) 수성 현탁액을 분쇄함으로써 수득된 pH와 유사한 pH에 도달하게 된다고 생각한다. 이러한 평형 pH는 미네랄 (예를 들어, 대리석 또는 석회석)의 성질, 분산제의 성질, 및 입자 크기 분포 (수산화 이온과의 반응에 이용될 수 있는 표면을 결정함)에 따라 달라질 수 있다.

[0371] 실험 26에서는, 본 발명의 하나의 실시양태에 따라 pH를 조정하기에 충분한 과량의 수산화 이온이 존재한다. 실험 26에서는 pH 값이 9.5 초과로 유지된다.

[0372] <표 13B> 습식 분쇄 첨가제로서의 Ca(OH)₂의 존재 또는 부재 하에 탄산칼슘-함유 물질 B를 포함하는 수성 현탁액을 20분 동안 분쇄한 후의 수성 현탁액의 pH 및 PSD 특성

실험	20분 분쇄 후의 pH	20분 분쇄 후의 d50 (µm)
24 (비교용)	8.85	2.2
25 (비교용)	9.08	2.1
26 (본 발명에 따름)	9.76	1.7

[0373]

[0374] 표 13B는 pH 값을 본원에 기술된 바와 같이 조정하기에 충분한 양의 수산화칼슘을 "습식 분쇄 촉진제"로서 첨가할 때 개선된 분쇄 효율이 달성될 수 있다는 것을 보여준다. 그러나, 수산화칼슘의 양이 불충분하여 pH 값이 본원에 기술된 바와 같이 조정되지 않은 경우에, 개선된 분쇄 효율은 달성되지 않는다.

[0375] 실험 24 내지 26에 사용된 수평 어트리터 밀은 배치 모드로 작동된다. 다른 매개변수가 일정하게 유지된다는 점을 고려하면, 규정된 분쇄 시간에서의 입자 크기 분포 (PSD)는 수평 어트리터 배치 밀의 분쇄 효율을 나타내는 좋은 지표이다. 표 13B는, 20분의 분쇄 후에, 실험 25에서는 200 ppm의 수산화칼슘을 첨가했음에도 불구하고, 실험 24 및 25에서의 입자 크기 분포 d50이 매우 유사하다는 것을 보여준다. 반면에, 실험 26에서는 20분의 분쇄 후의 생성물의 경우에 입자 크기 분포 d50이 훨씬 더 미세하다. 동일한 분쇄 시간 후에 입자 크기가 더 미세하다는 것은 실험 26의 분쇄 효율이 더 우수하다는 것을 명백히 알려주는 것이다.

[0376] 본원에 제공된 예시적 실험은, 본 방법에서 pH 값을 본원에서 상기에 규정된 바와 같이 및/또는 청구범위에 따라 조정할 때, 개선된 분쇄 효율 ("습식 분쇄 촉진제 효과")이 달성될 수 있다는 것을 보여준다.

[0377] 수성 현탁액에 첨가되는 수산화칼슘의 양에 대한 정보는 분쇄 효율의 개선이 달성될 수 있는지 여부를 결정하는데 전형적으로 그 자체로는 충분하지 않다. 예를 들어, 실험 8 (본 발명에 따름)에서는 실험 25와 비교하여 동일한 양의 수산화칼슘을 습식 분쇄 첨가제로서 사용하고 유사한 양의 분산제를 사용하였지만 출발 물질로서 상이한 미네랄을 사용하였고 상이한 최종 입자 크기 분포로 분쇄하였다. 실험 25와 달리, 실험 8에서는 분쇄 동안에 SGE가 현저하게 개선되었고, 생성물의 pH 값은 습식 분쇄 첨가제로서 임의의 수산화물을 첨가하지 않는다는 점만 제외하고는 동일한 조건 하에서 제조된 유사한 수성 현탁액인 실험 4 (비교용)와 비교하여 0.39만큼 더 높았다.