



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 07 245 T2 2006.03.02**

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 292 538 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 07 245.6**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP01/06182**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 949 369.1**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/096240**

(86) PCT-Anmeldetag: **31.05.2001**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **20.12.2001**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **19.03.2003**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **17.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.03.2006**

(51) Int Cl.<sup>8</sup>: **C01F 11/02 (2006.01)**

**B01D 53/50 (2006.01)**

**C02F 1/00 (2006.01)**

**C02F 1/52 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

**0014522 15.06.2000 GB**

(73) Patentinhaber:

**Ciba Speciality Chemicals Water Treatments Ltd.,  
Bradford, West Yorkshire, GB**

(74) Vertreter:

**TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR  
Patentanwälte, 81679 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,  
LI, LU, MC, NL, PT, SE, TR**

(72) Erfinder:

**BUTTERS, Martin, Thackley, Bradford BD10 8NJ,  
GB**

(54) Bezeichnung: **STABILISIERTE AUFSCHLÄMMUNGEN VON KALZIUMHYDROXID**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft konzentrierte Calciumhydroxid-Aufschlammungen sowie ein Verfahren zur Herstellung von Calciumhydroxid-Aufschlammungen, welche eine niedrige Viskosität aufweisen und welche nach mehreren Tagen rieselfähig bzw. fließfähig bleiben.

**[0002]** Calciumhydroxid, ebenso bekannt als hydratisierter Kalk oder gelöschter Kalk, wird in großen Mengen als Säureneutralisator, zur Behandlung von sauren Abwässern und zur Verwendung in der Behandlung von Trinkwasser verwendet. Aufgrund der mit der Handhabung von festen Materialien verbundenen Schwierigkeiten ist es wünschenswert, Calciumhydroxid als eine wässrige Aufschlammung mit hohem Feststoffgehalt transportieren und lagern zu können. Calciumhydroxid-Aufschlammungen, sogar in relativ niedrigen Feststoffkonzentrationen, sind ziemlich instabil und bilden beim Lagern nicht-fließfähige Gele oder festkomprimierte Sedimente, wodurch sich ein Abladen der Aufschlammungen nach dem Transport an dem Verwendungsort schwierig gestaltet und Leitungen, Pumpen und andere mechanische Aufschlammungshandhabungsaustattungen potentiell beschädigt werden. Es ist wünschenswert, dass der Feststoffgehalt so hoch wie möglich ist, um die Transportkosten und die mit der Herstellung und Lagerung verbundenen Kosten zu minimieren.

**[0003]** Die EP 467 165 A offenbart sedimentationsstabile wässrige Suspensionen von bis zu 45 Gew.-% Feststoffmineralteilchen und 0,5 bis 8 Gew.-% festes Wasserglas als Stabilisator gegen Sedimentation. Die Suspensionen können ebenso 1 bis 15 Gew.-% auf der Basis der Mineralteilchen an thixotropem Bentonit und/oder Polyacrylat enthalten. Die Mineralien sind Calciumhydroxid-Produkte, Tonmineralien, Bentonit, Pigmente, Aktivkohle, Calciumhydroxid, Dolomit-Calciumhydroxid oder Calciumhydroxid-Milch.

**[0004]** Die US 4,450,013 an Hirsch et al. offenbart die Verwendung von Copolymeren aus Acryl- oder Methacrylsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure als Mahl- oder Dispergierungsmittel für Pigmente. Die Pigmente umfassen Kalk, Ton, Satinweiß, Titandioxid, Kaolin und Dolomit.

**[0005]** Es ist ein Ziel der vorliegenden Erfindung, stabilisierte Calciumhydroxid-Aufschlammungen vorzusehen.

**[0006]** Dementsprechend stellt ein Aspekt der vorliegenden Erfindung eine Zusammensetzung zur Verfügung, welche im Wesentlichen aus einer wässrigen Aufschlammung besteht, umfassend 25 bis 65 Gew.-% Calciumhydroxid; 0,05 bis 4 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, mindestens eines sauren Polymers oder eines wasserlöslichen Salzes davon; und 0,2 bis 1 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, mindestens eines oder mehrerer Co-Additive, ausgewählt aus Borsäure und wasserlöslichen Salzen der Borsäure, wie Alkalimetallboraten, Ammoniumboraten, C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Carbonsäuren, welche zwei oder mehr Säuregruppen enthalten, einschließlich Salzen davon (wie Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze), Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallsulfaten, Alkalimetallnitrat, Alkalimetallphosphaten, Alkalimetallsilicaten, Ammoniumhydroxiden, Ammoniumcarbonaten, Ammoniumsulfaten, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphaten oder Ammoniumsilicaten. Bevorzugte Aufschlammungen enthalten Natriumcarbonat und Natriumhydroxid oder eine Mischung davon.

**[0007]** Ein mögliches Verfahren zum Einfügen von Natriumcarbonat in die Aufschlammung schließt die Behandlung der Aufschlammung mit CO<sub>2</sub>-Gas (wodurch das Gas durch Einblasen oder unter Verwendung anderer bekannter Einspritzverfahren dispergiert wird) in einem Anteil ein, welcher zu den beim Ausdruck als Natriumcarbonat erforderlichen Mengen äquivalent ist. Der Begriff "anionisches Polymer" wird nachstehend zur Beschreibung aller Polymere mit sauren Gruppen in der freien Säure, den teilweise neutralisierten oder vollständig neutralisierten Formen verwendet.

**[0008]** Die ein oder mehreren anionischen Polymere, welche für die vorliegende Erfindung geeignet sind, können ausgewählt sein aus kommerziell erhältlichen anionischen Dispergierungsmitteln, welche zur Herstellung von Aufschlammungen von Mineralien, Pigmenten und anderen Substraten verwendet werden. Beispielsweise können für die Dispergierung von Calciumcarbonat nützliche kommerzielle Dispergierungsmittel als die anionischen Polymere in der vorliegenden Erfindung geeignet sein.

**[0009]** Anionische Polymere auf der Basis der folgenden Produkttypen können zur Herstellung der Calciumhydroxid-Aufschlammung verwendet werden:

- a) durch Additionspolymerisation hergestellte Homopolymere und Copolymere
- b) anionische Kondensationspolymere
- c) von natürlichen Quellen, z. B. anionischen Polysacchariden aus Stärken etc., abgeleitete Polymere.

**[0010]** Nützliche Polymere der Gruppe a), welche durch Additionspolymerisation hergestellt werden, können als Polymere definiert werden, welche unter Verwendung mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomers, enthaltend mindestens eine saure oder anionische funktionelle Gruppe, hergestellt werden. Homopolymere werden natürlich aus nur einem Monomer, enthaltend eine saure oder anionische funktionelle Gruppe, hergestellt. Copolymere werden aus zwei oder mehreren Monomertypen hergestellt, wobei mindestens einer von diesen eine saure oder anionische funktionelle Gruppe enthält.

**[0011]** Homopolymere können unter Verwendung eines sauren Monomers, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Aconitsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Mesaconsäure, Vinyllessigsäure, Hydroxyacrylsäure, Undecylensäure, Allylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylphosphonsäure, Vinylphosphonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure oder 2-Acrylamidoglykolsäure, hergestellt werden.

**[0012]** Copolymere werden unter Verwendung mindestens eines Monomers aus der obigen Gruppe und wahlweise einem oder mehreren nichtionischen Monomer(en), wie Acrylamid, Acrylsäureester, Acrolein, Methacrylsäureester, Maleinsäureester, Itaconsäureester, Fumarsäureester, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol, alpha-Methylstyrol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Dimethylacrylamid, N-(Hydroxymethyl)acrylamid oder Vinylformamid, hergestellt.

**[0013]** In der vorliegenden Erfindung nützliche Polymere liegen in der Form der wasserlöslichen freien Säure, dem teilweise oder vollständigen Alkalimetall- oder Ammoniumsalz oder einem gemischten Salz vor. Bevorzugte anionische Polymere sind aus Acrylsäure mit einem oder mehreren Monomeren, ausgewählt aus Acrylamid, Dimethylacrylamid, Methacrylsäure, Maleinsäure oder AMPS (Natriumsalze), in einer bevorzugten Zusammensetzung von 100:0 bis 50:50 (auf einer Gewichtsbasis) hergestellt und vollständig als Natriumsalz neutralisiert. Besonders bevorzugte anionische Polymere umfassen Polyacrylsäure oder das teilweise oder vollständige Natriumsalz.

**[0014]** Ausgewählte Monomere werden in einem geeigneten Lösungsmittel polymerisiert. Das Lösungsmittel kann typischerweise umfassen:

- i) Wasser oder
- ii) organisches Lösungsmittel (z. B. Propan-2-ol) oder
- iii) organisches Lösungsmittel und Wasser.

**[0015]** Ein bevorzugtes Lösungsmittel-System ist Wasser oder organisches Lösungsmittel und Wasser, besonders bevorzugt sind Propan-2-ol und Wasser oder nur Wasser.

**[0016]** Ein Lösungsmittel, welches einen Alkohol mit einem alpha-Wasserstoff (wie Propan-2-ol) enthält, wirkt als Kettenübertragungs-Reagenz zusätzlich zu seiner Rolle als Lösungsmittel (siehe unten).

**[0017]** Die Polymerisation verwendet einen geeigneten Initiator, welcher Materialien einschließt, die bei einem Aussetzen gegenüber Wärme oder einem chemischen Einfluss unter Bereitstellung einer Quelle für freie Radikale abgebaut werden. Im Allgemeinen sind geeignete Initiatoren:

- i) Persulfate, z. B. Ammoniumpersulfat
- ii) Peroxide, z. B. Wasserstoffperoxid und organische Peroxide
- iii) Azoverbindungen, z. B. 4,4-Azobis(4-cyanavaleriansäure).

**[0018]** Solche Oxidationsinitiatoren können in Kombination mit einem Reduktionsmittel (bekannt als ein "Redox"-Verfahren) zur Beschleunigung der Bildung der freien Radikale verwendet werden. Diese Initiatoren müssen in dem Reaktionslösungsmittel löslich sein.

**[0019]** Bevorzugte Initiatoren sind Persulfate, ein besonders bevorzugter Initiator ist Ammoniumpersulfat.

**[0020]** Die Polymerisation kann ebenso ein Kettenübertragungsreagenz zur Unterstützung der Kontrolle bzw. Regulierung des Molekulargewichts einschließen. Typische Kettenübertragungsreagenzien sind Materialien mit sogenannten "labilen Wasserstoffatomen". Diese Verbindungen sind typischerweise:

- i) Alkohole mit einem alpha-Wasserstoff (z. B. Propan-2-ol)
- ii) Verbindungen, welche (eine) -SH-Gruppe(n) enthalten, d.h. Mercaptane, wie Thioglykolsäure und 2-Mercaptoethanol
- iii) hypophosphorige Säure und Alkalimetallsalze, z.B. Natriumhypophosphit.

**[0021]** Monomere zur Polymerisation können in der Form der freien Säure oder teilweise oder vollständige Alkalimetall- oder Ammoniumsalze oder Mischungen der unterschiedlichen Salze vorliegen.

**[0022]** Polymerisationsreaktionen werden normalerweise bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Wenn ein organisches Lösungsmittel verwendet wird, kann dieses nach der Polymerisation durch ein Destillationsverfahren entfernt werden. Die resultierende Lösung kann anschließend vollständig zu dem vollständigen oder teilweisen Alkalimetall- oder Ammoniumsalz oder dem gemischten Salz mit ein oder mehrere geeigneten Basen, sofern dies erforderlich ist, neutralisiert werden.

**[0023]** Vollständig neutralisierte Polymere sind bevorzugt. Eine bevorzugte Base ist ein Alkalimetallhydroxid, wobei Natriumhydroxid besonders bevorzugt ist.

**[0024]** Die anionischen Kondensationspolymere der Gruppe b), welche von der Polymerisation von z. B. Aminosäuren in der Form der freien Säure, des vollständigen oder teilweisen Alkalimetall- oder Ammoniumsalzes oder des gemischten Salzes abgeleitet sind, können verwendet werden. Solche Produkte umfassen Polyparaginsäure und -salze.

**[0025]** Die anionische Polymere der Gruppe c), welche von natürlichen Produkten abgeleitet sind, schließen Polycarbonsäuren, die von Polysacchariden aus pflanzlichen Quellen abgeleitet sind oder durch Mikroorganismen gebildet werden, ein. Wie bei den anderen Polymertypen kann das Polysaccharid in der Form der freien Säure, des vollständigen oder teilweisen Alkalimetall- oder Ammoniumsalzes oder des gemischten Salzes verwendet werden. Ein Oxidationsschritt ist gewöhnlich als Teil des Verfahrens zur Herstellung von sauren/anionischen Polysacchariden erforderlich. Beispiele umfassen Inulin-Derivate, wie Dicarboxyininulin, und Alginsäure.

**[0026]** In der vorliegenden Erfindung nützliche Polymere besitzen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht ( $M_w$ ) von ungefähr 1.000 bis ungefähr 250.000, wie es durch wässrige Gelpermeationschromatographie (gpc) gemessen wird. Wenn " $M_w$ " erscheint, bezieht sich das auf das gewichtsmittlere Molekulargewicht, wie es durch wässrige gpc gemessen wird. Bevorzugte Polymere weisen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 2.000 bis 100.000 auf, wobei besonders bevorzugte Polymere ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 3.000 bis 10.000 besitzen.

**[0027]** Das Verfahren zur Herstellung von anionischen Polymeren ist dem Fachmann bekannt. Die anionischen Additionspolymere können durch organische Lösungsmittel-, wässrige oder organische Lösungsmittel-/wässrige Verfahren hergestellt werden. Der Stand der Technik der Herstellung von anionischen Polymeren hat ebenso verschiedene Verfahren zur Regulierung bzw. Kontrolle des Molekulargewichts von Polymeren eingesetzt. Diese Verfahren umfassend die Verwendung von Kettenübertragungsmitteln, Metallaktivatoren, wie  $Fe^{2+}$  in Redox-Initiatorsystemen, die Kontrolle bzw. Regulierung der Reaktionszeit und der Monomerkonzentration, erhöhte Anteile von Initiatoren etc.

**[0028]** Das Co-Additiv kann aus Borsäure und wasserlöslichen Salzen der Borsäure, wie Alkalimetallboraten, Ammoniumboraten,  $C_2$ - bis  $C_{10}$ -Carbonsäuren, enthaltend 2 oder mehrere Säuregruppen, einschließlich Salzen davon (wie Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze), Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallsulfaten, Alkalimetallnitrat, Alkalimetallphosphaten, Alkalimetallsilicaten, Ammoniumhydroxiden, Ammoniumcarbonaten, Ammoniumsulfaten, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphaten oder Ammoniumsilicaten ausgewählt sein. Bevorzugte Co-Additive umfassen Alkalimetallcarbonate und Natriumhydroxide. Co-Additive, welche besonders bevorzugt sind, stellen Natriumcarbonat und Natriumhydroxid oder Mischungen davon dar.

**[0029]** Die Aufschlammungen der vorliegenden Erfindung enthalten 25 bis 65 Gew.-% Calciumhydroxid, bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% Calciumhydroxid und besonders bevorzugt 35 bis 55 Gew.-% Calciumhydroxid.

**[0030]** Die ein oder mehreren anionischen Polymere werden zu der Calciumhydroxidaufschlammung in einem Gesamtanteil von 0,05 bis 4 Gew.-% und bevorzugt von 0,10 bis 2,0 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, und besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-% Polymer, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, zugesetzt.

**[0031]** Die ein oder mehreren Co-Additive werden zur der Calciumhydroxid-Aufschlammung in einem Gesamtanteil von 0,05 bis 4,0 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, vorzugsweise von 0,10 bis 2,0 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, und besonders bevorzugt von 0,20 bis 1,0

Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, zugesetzt.

**[0032]** Die Menge der ein oder mehreren anionischen Polymere und der ein oder mehreren Co-Additive, welche in der Herstellung der Aufschlammung verwendet werden, kann die Viskosität und Stabilität der fertigen Aufschlammung beeinflussen. Es ist wünschenswert, die Menge des anionischen Polymers und/oder des Co-Additivs zu regulieren bzw. zu kontrollieren, um eine Aufschlammung einer Viskosität von 50 bis 2.000 cP, vorzugsweise von 100 bis 1.000 cP und am meisten bevorzugt von 150 bis 750 cP (gemessen unter Verwendung eines Brookfield-LVT-Viskosimeters, Spindel 3 bei 60 U/Min.) und einer Stabilität, gemessen als Prozent-Rückgewinnung, von größer gleich 80%, vorzugsweise größer gleich 90% und am meisten bevorzugt größer gleich 95% vorzusehen.

**[0033]** In einem anderen Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten wässrigen Aufschlammung zur Verfügung, umfassend 25 bis 65 Gew.-% Calciumhydroxid; 0,05 bis 4 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, von mindestens einem anionischen Polymer; und von 0,05 bis 4 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, mindestens eines oder mehrerer Co-Additive, ausgewählt aus Borsäure und wasserlöslichen Salzen der Borsäure, wie Alkalimetallboraten, Ammoniumboraten, C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Carbonsäuren, enthaltend 2 oder mehrere Säuregruppen, einschließlich Salzen davon (wie Alkalimetallsalze und Ammoniumsalze), Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallsulfaten, Alkalimetallnitrat, Alkalimetallphosphaten, Alkalimetallsilicaten, Ammoniumhydroxiden, Ammoniumcarbonaten, Ammoniumsulfaten, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphaten und Ammoniumsilicaten.

**[0034]** Das Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten wässrigen Aufschlammung kann die Zugabe von Calciumhydroxid zu einer wässrigen Lösung eines anionischen Polymers und eines Co-Additivs und das Anwenden von Rühren vor und/oder während und/oder nach der Zugabe von Calciumhydroxid unter Bildung einer homogenen Aufschlammung umfassen.

**[0035]** Das Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten wässrigen Aufschlammung kann die Zugabe von Polymer, Co-Additiv oder beidem direkt zu der Calciumhydroxid-Aufschlammung und das Anwenden von Rühren vor und/oder während sowie nach der Zugabe der Additive unter Bildung einer homogenen Aufschlammung umfassen.

**[0036]** Das Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten wässrigen Aufschlammung kann das Löschen von Calciumoxid in Wasser umfassen, wobei das anionische Polymer und das Co-Additiv während und/oder nach der Zugabe von Calciumoxid zugesetzt werden. In diesem Verfahren kann ein Rühren vor und/oder während sowie nach der Zugabe von Calciumoxid und den Additiven unter Bildung einer homogenen Aufschlammung angewendet werden.

**[0037]** Das Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten wässrigen Aufschlammung kann das Löschen von Calciumoxid in Wasser umfassen, wobei das Wasser anionisches Polymer, Co-Additiv oder beides enthält, wahlweise gefolgt von einer weiteren Zugabe von mehr anionischem Polymer, Co-Additiv oder beiden, welche während und/oder nach der Zugabe von Calciumoxid zugesetzt werden. In diesem Verfahren kann ein Rühren vor und/oder während sowie nach der Zugabe von Calciumoxid und den Additiven unter Bildung einer homogenen Aufschlammung angewendet werden.

**[0038]** Ein weiteres Verfahren kann das Löschen von Calciumoxid in mehr als einer Löschstufe einschließen. In diesem Verfahren kann der erste Löschrisschritt die Zugabe eines Teils des Gesamtcalciumoxids zu einem Teil des Gesamtwassers umfassen. Der zweite Löschrisschritt kann vorgenommen werden, sobald die erste Löschrisschritt fortgeschritten oder vollständig ist. In dem zweiten Löschrisschritt kann ein zweiter Teil des Wassers zu der Aufschlammung aus dem ersten Löschrisschritt, gefolgt von der Zugabe eines zweiten Teils Calciumoxid, zugesetzt werden. Weitere Löschrisschritte können in derselben Weise durchgeführt werden. Noch ein weiteres Löschrisschrittverfahren kann die kontinuierliche Zugabe von Calciumoxid zu einem Teil des Wassers einschließen, wobei der restliche Teil des Wassers anschließend in einer einzigen Zugabe oder in einer Mehrzahl von Zugaben oder in einer kontinuierlichen Zuführung während oder während und nach der Zugabe von Calciumoxid zugesetzt werden kann. In beiden dieser Löschrisschrittverfahren kann ein Mischen vor und/oder während und nach der Zugabe von Calciumoxid an einem Punkt durchgeführt werden, sobald das gesamte Wasser zugesetzt worden ist und die Löschrisschritt fortgeschritten oder vollständig ist und die Aufschlammung homogen ist. In beiden dieser Löschrisschrittverfahren können das anionische Polymer und die Co-Additive beispielsweise in dem einen Teil oder den mehreren Teilen des in dem Verfahren zu verwendenden Wassers gelöst werden.

**[0039]** Andere Verfahren zur Herstellung von stabilisierten Calciumhydroxid-Aufschlammungen umfassen die

Verwendung von Calciumoxid und vorpräpariertem Calciumhydroxid, z.B. von hydratisiertem Kalk. Ein solches Verfahren umfasst die Zugabe von hydratisiertem Kalk zu einer durch das Löschen von Calciumoxid in Wasser hergestellten Aufschlammung. Ein weiteres Verfahren umfasst die Zugabe von Calciumoxid zu einer Aufschlammung von hydratisiertem Kalk unter Anwesenheit von ausreichend Wasser, um die Umwandlung des Calciumoxids zu Calciumhydroxid in einer Löschreaktion zu ermöglichen und um eine Aufschlammung des gewünschten Calciumhydroxid-Feststoffgehalts zu ermöglichen. In noch einem weiteren Verfahren kann eine aus hydratisiertem Kalk gebildete Aufschlammung mit einer durch Löschen von Calciumoxid hergestellten Aufschlammung, oder umgekehrt, unter Erhalt der fertigen Calciumhydroxid-Aufschlammung gemischt werden. In diesem Verfahren wird ein Mischen solange durchgeführt, wie es zur Bildung einer homogenen Aufschlammung erforderlich ist. Anionisches Polymer und Co-Additiv können an verschiedenen Punkten des Verfahrens zugesetzt werden, wobei Beispiele oben erwähnt wurden.

**[0040]** Das Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten wässrigen Aufschlammung kann sämtliche oben erwähnte Verfahren umfassen, wobei das anionische Polymer und das Co-Additiv getrennt oder als eine kombinierte Lösung zugesetzt werden.

**[0041]** Das Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten wässrigen Aufschlammung kann sämtliche oben erwähnte Verfahren umfassen, wobei das anionische Polymer und das Co-Additiv einzeln oder kombiniert in ein oder mehreren Zugaben oder in kontinuierlicher Zuführung während der Herstellung der Aufschlammung zugesetzt werden.

**[0042]** Das Verfahren zur Herstellung der stabilisierten wässrigen Aufschlammung kann einen Mahlschritt oder einen anderen mechanischen Teilchengrößerverminderungsschritt, welcher während und/oder nach der Zugabe von Calciumhydroxid oder Calciumoxid eingesetzt wird, einschließen.

**[0043]** Das Verfahren zur Herstellung von stabilisierten Aufschlämmungen, wie in den Beispielen oben erwähnt, kann die Verwendung eines nicht-neutralisierten oder teilweise neutralisierten anionischen Polymers einschließen. In diesem Verfahren kann beispielsweise ein basisches Co-Additiv verwendet werden, wobei ein Teil des Co-Additivs mit anionischem Polymer unter vollständiger Neutralisierung des anionischen Polymers reagiert und eine Restmenge an Co-Additiv in dem in diesem Patent angegebenen wirksamen Bereich des Co-Additivs hinterlässt.

**[0044]** Wenn Alkalimetallhydroxide oder Ammoniumhydroxide als Co-Additive verwendet werden, umfasst ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der Aufschlammung die Zubereitung einer wässrigen Lösung des Metallhydroxids oder Ammoniumhydroxids und des anionischen Polymers sowie die Zugabe von Calciumhydroxid oder Calciumoxid zu der wässrigen Lösung unter angewendetem Rühren vor und/oder während der Zugabe des Calciumhydroxids oder des Calciumoxids. In diesem Verfahren wird ein Rühren innerhalb einer Zeitdauer nach der Zugabe von Calciumhydroxid oder Calciumoxid solange durchgeführt, bis eine homogene und konstant niedrigviskose Calciumhydroxidaufschlammung erhalten wird.

**[0045]** Ein weiteres bevorzugtes Verfahren umfasst die Zugabe von anionischem Polymer und Alkalimetallhydroxid oder Ammoniumhydroxid während und nach der Zugabe von Calciumhydroxid oder Calciumoxid.

**[0046]** Anionisches Polymer und Alkalimetall- oder Ammoniumhydroxid werden in einer solchen Weise zugegeben, dass die Zugabe des anionischen Polymers zu ungefähr derselben Zeit oder nach dem Punkt vollständig ist, an dem die Alkalimetall- oder Ammoniumhydroxid-Zugabe vollständig ist.

**[0047]** Das Rühren wird vor und/oder während der Zugabe und nach der Zugabe innerhalb einer Zeitdauer vorgenommen, bis eine homogene und konstant niedrigviskose Aufschlammung erhalten wird.

**[0048]** Ein weiterer Aspekt der Erfindung ist eine Zusammensetzung, welche eine wässrige Aufschlammung enthält, umfassend 25 bis 65 Gew.-% Calciumhydroxid; 0,05 bis 4% eines oder mehrerer anionischer Polymere oder Salze davon mit einer relativ niedrigen Polydispersität auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, welche zusätzlich 0,05 bis 4 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, eines oder mehrerer Co-Additive, ausgewählt aus Borsäure und wasserlöslichen Salzen von Borsäure, wie Alkalimetallboraten, Ammoniumboraten, C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Carbonsäuren, welche 2 oder mehr Säuregruppen enthalten, einschließlich Salzen davon (wie Alkalimetallsalze oder Ammoniumsalze), Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallsulfaten, Alkalimetallnitraten, Alkalimetallphosphaten, Alkalimetallsilicaten, Ammoniumhydroxiden, Ammoniumcarbonaten, Ammoniumsulfaten, Ammoniumnitraten, Ammoniumphosphaten und Ammoniumsilicaten, umfasst.

**[0049]** Anionische Polymere mit niedriger Polydispersität gemäß der Erfindung können ein Molekulargewicht von 2.000 bis 3.999 und eine Polydispersität von weniger als oder gleich 2,2, vorzugsweise eine Polydispersität von weniger als oder gleich 2,0, besonders bevorzugt eine Polydispersität von weniger als oder gleich 1,9 aufweisen.

**[0050]** Andere anionische Polymere mit niedriger Polydispersität gemäß der Erfindung können ein Molekulargewicht von 4.000 bis 5.999 und eine Polydispersität von weniger als oder gleich 2,3, vorzugsweise eine Polydispersität von weniger als oder gleich 2,1, besonders bevorzugt eine Polydispersität von weniger als oder gleich 2,0 aufweisen.

**[0051]** Andere anionische Polymere mit niedriger Polydispersität gemäß der Erfindung können ein Molekulargewicht von 6.000 bis 7.999 und eine Polydispersität von weniger als oder gleich 2,4, vorzugsweise eine Polydispersität von weniger als oder gleich 2,2, besonders bevorzugt eine Polydispersität von weniger als oder gleich 2,1 besitzen.

**[0052]** Andere anionische Polymere mit niedriger Polydispersität gemäß der Erfindung können ein Molekulargewicht von 8.000 bis 10.000, eine Polydispersität von weniger als oder gleich 2,5, vorzugsweise eine Polydispersität von weniger als oder gleich 2,3, besonders bevorzugt eine Polydispersität von weniger als oder gleich 2,2 aufweisen.

**[0053]** Der Polydispersitäts-Faktor ist das gewichtsmittlere Molekulargewicht des Polymers, geteilt durch das anzahlmittlere Molekulargewicht des Polymers, und zeigt die Spanne bzw. Streubreite der Molekulargewichte der polymeren Moleküle in den Proben an. Diese wird durch Gelpermeationschromatographie bestimmt.

**[0054]** Die anionischen Polymere mit niedriger Polydispersität, welche für die vorliegende Erfindung geeignet sind, können ausgewählt sein aus kommerziell erhältlichen anionischen Dispergierungsmitteln mit niedriger Polydispersität, welche zur Herstellung von Aufschlämmungen von Mineralien, Pigmenten und anderen Substraten verwendet werden. Beispielsweise können Dispergierungsmittel mit niedriger Polydispersität, welche zur Dispergierung von Calciumcarbonat verwendet werden können, als anionisches Polymer gemäß der vorliegenden Erfindung geeignet sein.

**[0055]** Anionische Polymere mit niedriger Polydispersität auf der Basis von Homopolymeren und Copolymeren, die durch Additionspolymerisation hergestellt werden, können zur Herstellung der Calciumhydroxid-Aufschlämmung verwendet werden.

**[0056]** Diese Typen von polymeren Dispergierungsmitteln besitzen im Allgemeinen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht ( $M_w$ ) von ungefähr 2.000 bis ungefähr 10.000, wie es durch wässrige Gelpermeationschromatographie (gpc) gemessen wird.

**[0057]** Bevorzugte polymere Dispergierungsmittel besitzen ein gewichtsmittleres Molekulargewicht ( $M_w$ ) von ungefähr 3.000 bis ungefähr 9.000, wie es durch wässrige Gelpermeationschromatographie (gpc) bestimmt wird, besonders bevorzugt besitzen sie ein gewichtsmittleres Molekulargewicht ( $M_w$ ) von ungefähr 4.000 bis ungefähr 8.000.

**[0058]** Nützliche anionische Polymere mit niedriger Polydispersität werden unter Verwendung mindestens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren, enthaltend mindestens eine saure oder anionische funktionelle Gruppe, hergestellt. Anionische Polymere mit niedriger Polydispersität können durch Einsatz eines Extraverfahrens zu den vorstehend beschriebenen Verfahren für die Herstellung von Homopolymeren und Copolymeren, die durch Additionspolymerisation hergestellt werden, gebildet werden. Dieses Extraverfahren kann als Fraktionierungsverfahren bekannt sein.

**[0059]** In solch einem Verfahren kann ein wasserlösliches saures Polymer in Fraktionen höheren und niedrigeren Molekulargewichts fraktioniert werden, wobei das Molekulargewicht in den einzelnen Fraktionen einfach durch geeignete Auswahl der Fraktionierungsbedingungen frei gewählt werden kann. Dieses Verfahren ist daher zur Herstellung von Polymeren mit niedriger Polydispersität, welche zur Verwendung in der Herstellung von Calciumhydroxid-Aufschlämmung gemäß einem Aspekt der Erfindung geeignet sind, nützlich.

**[0060]** In diesem Verfahren wird eine Lösung in einer Mischung aus Wasser und einem polaren Lösungsmittel eines wasserlöslichen Polymers, welches neutralisierte Säuregruppen enthält, gebildet, und die Lösung wird in eine wässrige Phase, die eine Fraktion mit einem höheren Molekulargewicht des Polymers enthält, und eine

organische Phase, welche eine Fraktion eines niedrigeren Molekulargewichts des Polymers enthält, getrennt, wobei in diesem Verfahren das polare Lösungsmittel ein C<sub>1</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkohol darstellt, die Säuregruppen mit Kationen, ausgewählt aus Natrium, Kalium, Lithium und Ammonium, neutralisiert sind und die Molverhältnisse der neutralisierten Säuregruppen 10 bis 55% betragen, wenn das Kation aus Natrium und Kalium ausgewählt ist, 10 bis 70% sind, wenn das Kation Ammonium ist, und 30 bis 90% betragen, wenn das Kation Lithium ist.

**[0061]** Die präzise Trennung zwischen den Fraktionen mit niedrigerem und höherem Molekulargewicht kann durch Änderung der Verfahrensbedingungen und insbesondere des Neutralisationsgrades ausgewählt werden, und auf diese Weise existiert ein einfaches Verfahren, durch welches ein saures, wasserlösliches Polymer in vorher ausgewählte Molekulargewichtsfractionen aufgetrennt werden kann. Beide Fraktionen des Polymers sind kommerziell nützlich und werden daher zurückgewonnen und verwendet, wobei die Fraktion in der organischen Phase nützlich ist, wenn niedrigere Molekulargewichte erwünscht sind, und die Fraktion in der wässrigen Phase nützlich ist, sofern höhere Molekulargewichte gewünscht werden.

**[0062]** Das Polymer in einer jeden Fraktion besitzt eine niedrigere Polydispersität als das Ausgangspolymer. Jede der Polymerlösungen kann in der Form, in welcher sie durch Phasentrennung erhalten wird, verwendet werden, beispielsweise einfach durch Mischen der Lösung in Wasser oder einer anderen zu behandelnden Flüssigkeit, oder das Polymer kann aus der Lösung durch Eindampfen, Ausfällen oder durch andere herkömmliche Gewinnungstechniken gewonnen werden. Das Polymer liegt in jeder der getrennten Lösungen im Allgemeinen in einem teilweise neutralisierten Zustand vor und kann in einer gewöhnlichen Weise, wenn dies erwünscht ist, angesäuert oder vollständig neutralisiert werden.

**[0063]** Der Neutralisationsgrad der Säuregruppen reguliert die Fraktionierung. Die in jedem einzelnen Verfahren erhaltenen Ergebnisse hängen unter anderem von den Konzentrationen, dem Polymertyp und dem Lösungsmittel ab. Allerdings existiert ein Minimum des Neutralisationsgrads, unterhalb dessen es im Wesentlichen zu keiner Fraktionierung kommt und das System anstelle dessen eine homogene Lösung bleibt. Wenn das Kation Natrium, Kalium oder Lithium ist, ist der Neutralisationsgrad normalerweise mindestens 10%, oftmals mindestens 15% und vorzugsweise mindestens 25%, während der Neutralisationsgrad normalerweise mindestens ungefähr 30%, vorzugsweise mindestens 40% und im Allgemeinen mindestens 50% beträgt, wenn das Kation Lithium ist. Wenn der Neutralisationsgrad zu hoch ist, ist die Größe der Fraktion mit dem niedrigeren Molekulargewicht unannehmbar niedrig. Wenn das Kation Natrium oder Kalium ist, liegt der Neutralisationsgrad im Normalfall unterhalb von 55%, vorzugsweise unterhalb von 50% und am meisten bevorzugt unterhalb von 40%. Wenn das Kation Ammonium ist, liegt der Neutralisationsgrad normalerweise unterhalb von 70%, vorzugsweise unterhalb von 60% und besonders bevorzugt unterhalb von 50%. Wenn das Kation Lithium ist, beträgt der Neutralisationsgrad normalerweise unter 90% und vorzugsweise unter 70%.

**[0064]** In jedem einzelnen Verfahren kann die Größe beispielsweise der Fraktion mit dem höheren Molekulargewicht erhöht werden (mit einer daraus folgenden Verminderung des mittleren Molekulargewichts sowie einer resultierenden Verminderung in der Größe und des mittleren Molekulargewichts der Fraktion mit dem niedrigeren Molekulargewicht) durch Erhöhung der Menge an Alkali, und umgekehrt kann die Größe der Fraktion mit dem niedrigen Molekulargewicht durch Verminderung der Menge an Alkali erhöht werden.

**[0065]** Die Verfahrensbedingungen sind vorzugsweise derartig ausgewählt, dass eine jede Fraktion 20 bis 80 Gew.-% und besonders bevorzugt 30 bis 70 Gew.-% des Ausgangspolymers enthält.

**[0066]** Die teilweise Neutralisation des sauren Polymers wird normalerweise durch Zugabe einer Verbindung, welche das ausgewählte Kation zur Verfügung stellt, wobei die Verbindung gewöhnlich ein Hydroxid ist, in der ausgewählten Menge zu dem gelösten Polymer erreicht. Mischungen von zwei oder mehreren der vier Kationen können verwendet werden, wobei in dem Fall die Anteile derartig ausgewählt werden, dass sie denselben Effekt wie die für die einzelnen Kationen angegebenen Mengen vermitteln.

**[0067]** Für jedes einzelne Polymer hängt der Neutralisationsgrad nicht nur von dem Neutralisationsgrad und dem Typ des Kations, sondern ebenso von der Konzentration des Polymers und der Wahl und der Menge des Alkohols ab. Der Alkohol ist vorzugsweise Isopropanol, allerdings können Propanol und andere Alkohole, insbesondere C<sub>2</sub>- bis C<sub>5</sub>-Alkohole ebenso verwendet werden. Das Verhältnis von Wasser:Alkohol, bezogen auf das Gewicht, reicht vorzugsweise von 1:0,2 bis 1:5, am meisten bevorzugt von 1:0,5 bis 1:2, wobei die besten Ergebnisse im Allgemeinen insbesondere dann erreicht werden, wenn der Alkohol Isopropanol ist und das Kation Natrium lautet und das Verhältnis ungefähr 1:1 beträgt. Die Verhältnisse sollten derartig ausgewählt sein, dass in Hinsicht des Grads und der Natur der Neutralisation eine jede der Phasen eine Polymerkonzentration von mindestens 15 Gew.-% der Phase aufweist.

**[0068]** Die Menge des Polymers (gemessen als saures Polymer) beträgt normalerweise mindestens 5 Gew.-% auf der Basis des Gewichts des Polymers, Alkohol und Wasser (einschließlich des mit dem Alkali eingeführten Wassers), und ist vorzugsweise mindestens 10%. Die Konzentration darf nicht so hoch sein, dass das System zum Mischen zu dickflüssig ist und eine Phasentrennung deutlich beeinträchtigt wird, und liegt daher im Allgemeinen unterhalb von 30%. Vorzugsweise ist die Konzentration 15 bis 25 Gew.-%.

**[0069]** Die Phasentrennung kann ebenso durch die Temperatur, bei welcher das Verfahren durchgeführt wird, beeinflusst werden. Diese kann zwischen 15°C und 80°C liegen, beträgt allerdings vorzugsweise 30°C bis 70°C. Das Verfahren kann durch Kombinieren der notwendigen Komponenten der Lösung in jeder angenehmen Weise durchgeführt werden, beispielsweise durch Zugabe von wässrigem Alkali zu dem durch Polymerisation des Monomeren oder der Monomeren in wässriger organischer Lösung erhaltenen wässrigen organischen Reaktionsprodukt. Das Verfahren kann kontinuierlich oder absatzweise betrieben werden. In Abhängigkeit des Neutralisationsgrads und des Typs und der Stärke der Base, der Konzentration des Polymers, der Menge an Lösungsmittel und der Temperatur kann die Phasentrennung schnell oder langsam verlaufen. Beispielsweise kann sie im Wesentlichen augenblicklich verlaufen, oder es kann notwendig sein, dass System für beispielsweise 5 Minuten bis 2 Stunden, typischerweise für 30 Minuten bis 1 Stunde stehen zu lassen. Die Trennung kann absatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden, wobei die Mischung durch eine konventionelle Trennkolonnen oder einen Trennreaktor geführt wird.

**[0070]** Die zwei Phasen werden separat gehalten, können mit demselben oder mit unterschiedlichem Alkali vollständig neutralisiert sein, und das organische Lösungsmittel kann von der organischen Phase destillativ abgezogen werden.

**[0071]** Die Aufschlammungen der vorliegenden Erfindung enthalten 25 bis 65 Gew.-% Calciumhydroxid, vorzugsweise 30 bis 60 Gew.-% Calciumhydroxid und besonders bevorzugt 35 bis 55 Gew.-% Calciumhydroxid.

**[0072]** Das eine oder die mehreren anionische(n) Polymer(e) wird (werden) zu der Calciumhydroxid-Aufschlammung in einem Gesamtanteil von 0,05 bis 4 Gew.-% und vorzugsweise von 0,10 bis 2,0 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, und besonders bevorzugt von 0,2 bis 1,0 Gew.-% des Polymers, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, zugesetzt.

**[0073]** Das eine oder die mehreren Co-Additive wird (werden) zu der Calciumhydroxid-Aufschlammung in einer Gesamtmenge von 0,05 bis 4,0 Gew.-%, auf der Basis der Gewichts von Calciumhydroxid, vorzugsweise von 0,10 bis 2,0 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, und besonders bevorzugt von 0,20 bis 1,0 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, zugesetzt.

**[0074]** Ein mögliches Verfahren zur Einführung von Carbonat in die Aufschlammung schließt die Behandlung der Aufschlammung mit CO<sub>2</sub>-Gas (wobei das Gas durch Einblasen oder unter Verwendung von anderen bekannten Einspritzverfahren dispergiert wird) in einem zu den erforderlichen Mengen bei Ausdruck als Natriumcarbonat äquivalenten Anteil ein.

**[0075]** Geeignete C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Carbonsäuresalze umfassen Alkalimetall- oder Ammoniumoxalate, Alkalimetall- oder Ammoniummalonate, Alkalimetall- oder Ammoniumsuccinate, Alkalimetall- oder Ammoniumglutarate, Alkalimetall- oder Ammoniumadipate, Alkalimetall- oder Ammoniumfumarate, Alkalimetall- oder Ammoniummaleate, Alkalimetall- oder Ammoniumphthalate.

**[0076]** Bevorzugte Co-Additive umfassen Natriumcarbonat und Natriumhydroxid oder Mischungen davon.

**[0077]** Die Mengen des zur Herstellung der Aufschlammung verwendeten einen oder der mehreren anionischen Polymere und des einen oder der mehreren Co-Additive können die Viskosität und die Stabilität der fertigen Aufschlammung beeinflussen. Es ist wünschenswert, die Menge an anionischem Polymer und/oder Co-Additiv derartig zu regulieren bzw. kontrollieren, dass eine Aufschlammung mit einer Viskosität zwischen 50–2.000 cP, vorzugsweise 100–1.000 cP und am meisten bevorzugt 150–750 cP (gemessen unter Verwendung eines Brookfield LVT-Viskosimeters, Spindel 3, bei 60 U/Min.) und einer Stabilität, gemessen als Prozent-Rückgewinnung (%-Ausbeute), von größer als oder gleich 80%, vorzugsweise von größer als oder gleich 90% und besonders bevorzugt von größer als oder gleich 95% gebildet wird.

**[0078]** In einem weiteren Aspekt stellt die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Aufschlammung zur Verfügung, umfassend 25 bis 65 Gew.-% Calciumhydroxid; 0,05 bis 4 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, mindestens eines anionischen Polymers mit niedriger Polydispersität und

0,05 bis 4 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, eines oder mehrerer Co-Additive, ausgewählt aus Borsäure und wasserlöslichen Salzen von Borsäure, wie Alkalimetallboraten, Ammoniumboraten, C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Carbonsäuren, enthaltend 2 oder mehrere Säuregruppen, einschließlich Salzen davon (wie Alkalimetallsalze und Ammoniumsalze), Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallsulfaten, Alkalimetallnitrat, Alkalimetallphosphaten, Alkalimetallsilicaten, Ammoniumhydroxiden, Ammoniumcarbonaten, Ammoniumsulfaten, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphaten oder Ammoniumsilicaten.

**[0079]** Das Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten wässrigen Aufschlämmung kann die Zugabe von Calciumhydroxid zu einer wässrigen Lösung eines anionischen Polymers und eines Co-Additivs und die Anwendung von Rühren vor und/oder während sowie nach der Zugabe von Calciumhydroxid unter Bildung einer homogenen Aufschlämmung umfassen.

**[0080]** Das Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten wässrigen Aufschlämmung kann die Zugabe von Polymer, Co-Additiv oder beiden direkt zu der Calciumhydroxid-Aufschlämmung und das Anwenden von Rühren vor und/oder während sowie nach der Zugabe der Additive unter Bildung einer homogenen Aufschlämmung umfassen.

**[0081]** Das Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten wässrigen Aufschlämmung kann das Löschen von Calciumoxid in Wasser, wobei anionisches Polymer und Co-Additiv während und/oder nach der Zugabe von Calciumoxid zugesetzt werden, umfassen. In diesem Verfahren kann ein Rühren vor und/oder während sowie nach der Zugabe von Calciumoxid und der Additive unter Bildung einer homogenen Aufschlämmung angewendet werden.

**[0082]** Das Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten wässrigen Aufschlämmung kann das Löschen von Calciumoxid in Wasser, wobei das Wasser anionisches Polymer, Co-Additiv oder beide umfasst, wahlweise gefolgt von der weiteren Zugabe von mehr anionischem Polymer, Co-Additiv oder beiden, welche während und/oder nach der Zugabe von Calciumoxid zugesetzt werden, umfassen. In diesem Verfahren kann ein Rühren vor und/oder während sowie nach der Zugabe von Calciumoxid und der Additive unter Bildung einer homogenen Aufschlämmung angewendet werden.

**[0083]** Ein weiteres Verfahren kann das Löschen von Calciumoxid in mehr als einem Löschungs-schritt umfassen. In diesem Verfahren kann der erste Löschungs-schritt die Zugabe eines Teils des Gesamtcalciumoxids zu einem Teil des Gesamtwassers umfassen. Der zweite Löschungs-schritt kann erfolgen, wenn die erste Löschungsreaktion fortgeschritten oder vollständig ist. In dem zweiten Löschungs-schritt kann ein zweiter Anteil an Wasser zu der Aufschlämmung aus dem ersten Löschungs-schritt, gefolgt von der Zugabe eines zweiten Teils Calciumoxid, zugesetzt werden. Weitere Löschungs-schritte können in derselben Weise durchgeführt werden. Noch ein weiteres Lösungsverfahren kann die kontinuierliche Zugabe von Calciumoxid zu einem Teil des Wassers einschließen, und der restliche Anteil an Wasser kann anschließend in einer einzigen Zugabe oder in einer Mehrzahl von Zugaben oder in einer kontinuierlichen Zugabe während oder während und nach der Zugabe von Calciumoxid zugesetzt werden. In beiden dieser Lösungsverfahren kann ein Mischen vor und/oder während sowie nach der Zugabe von Calciumoxid an einem Punkt erfolgen, wenn das gesamte Wasser zugesetzt worden ist und die Lösungsreaktion fortgeschritten oder vollständig ist und die Aufschlämmung homogen ist. In beiden dieser Lösungsverfahren können das anionische Polymer und die Co-Additive beispielsweise in dem einen oder den mehreren in dem Verfahren zu verwendenden Anteilen an Wasser gelöst werden.

**[0084]** Andere Verfahren zur Herstellung von stabilisierten Calciumhydroxid-Aufschlämmungen umfassen die Verwendung von Calciumoxid und vorgebildetem Calciumhydroxid, z. B. hydratisiertem Kalk. Ein solches Verfahren umfasst die Zugabe von hydratisiertem Kalk zu einer durch Löschen von Calciumoxid in Wasser hergestellten Aufschlämmung.

**[0085]** Ein weiteres Verfahren umfasst die Zugabe von Calciumoxid zu einer Aufschlämmung von hydratisiertem Kalk mit ausreichend anwesendem Wasser, um die Umwandlung von Calciumoxid zu Calciumhydroxid in einer Lösungsreaktion zu ermöglichen und eine Aufschlämmung mit dem gewünschten Calciumhydroxid-Feststoffgehalt zu erhalten. In noch einem weiteren Verfahren kann eine aus hydratisiertem Kalk gebildete Aufschlämmung mit einer durch Löschen von Calciumoxid hergestellten Aufschlämmung, oder umgekehrt, gemischt werden unter Erhalt der fertigen Calciumhydroxid-Aufschlämmung. In diesem Verfahren wird ein Mischen solange angewendet, wie es notwendig ist, um eine homogene Aufschlämmung zu bilden. Anionisches Polymer und Co-Additiv kann an verschiedenen Punkten des Verfahrens zugesetzt werden, wobei Beispiele vorstehend bereits erwähnt wurden.

**[0086]** Das Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten wässrigen Aufschlämmung kann ein jedes oben beschriebenes Verfahren umfassen, wobei das anionische Polymer und Co-Additiv getrennt oder als eine kombinierte Lösung zugesetzt werden.

**[0087]** Das Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten wässrigen Aufschlämmung kann ein jedes oben beschriebenes Verfahren umfassen, wobei das anionische Polymer und Co-Additiv einzeln oder kombiniert in ein oder mehreren Zugaben oder als eine kontinuierliche Zuführung während der Herstellung der Aufschlämmung zugesetzt werden.

**[0088]** Das Verfahren zur Herstellung einer stabilisierten wässrigen Aufschlämmung kann einen Mahlschritt oder andere mechanische Teilchengrößenverminderungsschritte, welche während und/oder nach der Zugabe von Calciumhydroxid oder Calciumoxid eingesetzt werden, einschließen.

**[0089]** Das Verfahren zur Herstellung von stabilisierten Aufschlämmungen, wie in den obigen Beispielen angeführt, kann die Verwendung von nichtneutralisiertem oder teilweise neutralisiertem anionischen Polymer einschließen. In diesem Verfahren kann beispielsweise ein basisches Co-Additiv verwendet werden, wobei ein Teil des Co-Additivs mit anionischem Polymer zur vollständigen Neutralisierung des anionischen Polymers reagiert und eine Restmenge des Co-additivs in dem wirksamen Bereich des Co-Additivs, wie er in dem vorliegenden Patent angegeben ist, verbleibt.

**[0090]** Wenn Alkalimetallhydroxide oder Ammoniumhydroxide als Co-Additiv verwendet werden, umfasst ein bevorzugtes Verfahren der Aufschlämmungs-Herstellung die Herstellung einer wässrigen Lösung des Alkalimetallhydroxids oder des Ammoniumhydroxids und des anionischen Polymers und die Zugabe von Calciumhydroxid oder Calciumoxid zu der wässrigen Lösung unter angelegtem Rühren vor und/oder während der Zugabe von Calciumhydroxid oder Calciumoxid. In diesem Verfahren wird ein Rühren innerhalb einer Zeitdauer nach der Zugabe von Calciumhydroxid oder Calciumoxid solange angelegt, bis eine homogene Calciumhydroxid-Aufschlämmung mit konstant niedriger Viskosität erhalten wird.

**[0091]** Ein weiteres bevorzugtes Verfahren schließt die Zugabe von anionischem Polymer und Alkalimetallhydroxid oder Ammoniumhydroxid während und nach der Zugabe von Calciumhydroxid oder Calciumoxid ein.

**[0092]** Anionisches Polymer und Alkalimetall- oder Ammoniumhydroxid wird in einer solchen Weise zugesetzt, dass die Zugabe des anionischen Polymers zu annähernd derselben Zeit oder nach dem Punkt, an dem die Alkalimetall- oder Ammoniumhydroxidzugabe vollständig ist, ebenfalls vollständig ist.

**[0093]** Das Rühren wird vor und/oder während der Zugabe und nach der Zugabe innerhalb einer Zeitdauer, bis eine homogene Aufschlämmung mit konstant niedriger Viskosität erhalten wird, angelegt.

**[0094]** Sämtliche wässrige Aufschlämmungen der vorliegenden Erfindung besitzen eine relativ niedrige Viskosität und eine relativ verbesserte Stabilität innerhalb einer ausgedehnten Zeitdauer.

**[0095]** Die Aufschlämmungen können in verschiedenen Anwendungen verwendet werden, einschließlich der:

- (a) Behandlung von Industrieabwasser zur Einstellung des pH durch Neutralisierung und Verbesserung der Klärung von Abwasser
- (b) Trinkwassererweichungsneutralisation und Verunreinigungsentfernung zur Herstellung von Trinkwasser
- (c) Abgasentschwefelungsbehandlung von Gasen aus Industrieanlagen, Kraftwerken, Müllverbrennungsanlagen etc. Wo Calciumhydroxid Schwefeloxid absorbiert und neutralisiert, zur Verminderung der Emission und zur Verbesserung der Umwelt
- (d) Ausflockung, d. h. das Absetzen von suspendierten Feststoffen zur Unterstützung der Reinwassergewinnung.

Die folgenden Beispiele verdeutlichen die vorliegende Erfindung weiter:

(a) Beispiel 1

Herstellung von "Polymer A"

**[0096]** Acrylsäuremonomer wurde in Polyacrylsäure in einer Polymerisationsreaktion in einer Wasser/Propan-2-ol-Lösungsmittelmischung unter Verwendung von Ammoniumpersulfat als thermischen Initiator umgewandelt. Nach der Polymerisation wurde Propan-2-ol mittels Durchleiten der Lösung durch eine Destillationssäule entfernt. Die resultierende wässrige Polyacrylsäure wurde anschließend vollständig mit NaOH neutrali-

siert, und die Polymerkonzentration wurde auf ungefähr 40% unter Erhalt des fertigen Produkts eingestellt.

### Beispiel 2

#### Herstellung von "Polymer B"

**[0097]** Acrylsäuremonomer wurde in Polyacrylsäure in einer Polymerisationsreaktion in einer Wasser/Propan-2-ol-Lösungsmittelmischung unter Verwendung von Ammoniumpersulfat als thermischen Initiator umgewandelt. Nach der Polymerisation wurde die Polymerlösung teilweise mit Natriumhydroxid neutralisiert, und man ließ die Lösung sich in zwei Schichten trennen, eine Propan-2-ol-reiche obere Schicht und eine wasserreiche untere Schicht. Die obere Schicht enthielt Polymer, welches hauptsächlich niedermolekulargewichtiges Material aus dem Originalpolymer umfasste, und die untere Schicht enthielt Polymer, welches hauptsächlich hochmolekulargewichtiges Material aus dem Originalpolymer umfasste. Die Schichten wurden getrennt, und die untere Schicht wurde durch eine Destillationssäule zur Entfernung von Propan-2-ol geleitet. Die resultierende wässrige Polyacrylsäure-Lösung wurde anschließend vollständig mit NaOH neutralisiert, und die Polymerkonzentration wurde auf ungefähr 40% unter Erhalt des fertigen Produkts eingestellt.

### Beispiel 3

**[0098]** Die Molekulargewichtseigenschaften der Polymere A und B wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt. Die mittels der GPC-Techniken erhaltenen Daten sind nicht absolut, sondern hängen von dem verwendeten "System" ab, d. h. dem bestimmten Ausstattungstyp, den Betriebsbedingungen und insbesondere den zur Kalibrierung des GPC-Systems verwendeten Standards. Die von den unterschiedlichen Systemen erhaltenen Daten sind nicht notwendigerweise vergleichbar. Die Molekulargewichtsdaten in diesem Beispiel wurden wie folgt erhalten. Das verwendete GPC-System umfasste einen Satz an GPC-Säulen, umfassend eine TSK PVVXL-Schutzsäule, eine G4000- und G3000-Säule von der Toso Haas Corporation, einen Differentialbrechungsindexdetektor, eine Pumpe und einen Säulenofen. Das System umfasste einen Computer mit einer Software zur Datensammlung, zur Erstellung von Kalibrierungskurven und zur Bestimmung der Molekulargewichtsdaten. Die für die Kalibrierung verwendeten Betriebsbedingungen und die Probenanalyse schloss die Verwendung einer mobilen Phase aus 0,2 M Natriumchlorid, gepuffert mit 0,005 M Dikaliumhydrogenphosphat (hergestellt in reinem Wasser), mit einer Fließrate von 0,5 ml/Min. und einer Säulentemperatur von 40°C ein. Das System wurde mit einem Bereich von mindestens 6 Polyacrylsäure-(Natriumsalz)Standards mit Molekulargewichten innerhalb des Bereichs von 1.000 bis 800.000 kalibriert. Aus der Analyse der Standards erstellte die Computersoftware eine Kalibrierungskurve der Retentionszeit gegenüber dem Logarithmus des Molekulargewichts (Polynomannpassung dritter Ordnung). Die zu analysierenden Proben wurden in der Lösung der mobilen Phase auf eine Konzentration von ungefähr 0,15% w/v verdünnt. Diese Lösung wurde durch einen 0,45 µm-Filter filtriert und anschließend in das System zur Analyse injiziert. Die Datensammlung und Bestimmung der Molekulargewichtsdaten in der Form der gewichts- und anzahlmittleren Molekulargewichte und die Polydispersität wurden durch Computersoftware gehandhabt. Ethylenglykol wurde zu jeder Probe zugesetzt, um geringe Änderungen in der Fließrate zu verzeichnen und zu korrigieren.

**[0099]** Die erhaltenen Molekulargewichtsdaten sind in Tabelle 1 gezeigt:

Tabelle 1

<b>Polymer</b>	<b>A</b>	<b>B</b>
Gewichtsmittleres Molekulargewicht (M <sub>w</sub> )	4960	5570
Anzahlmittleres Molekulargewicht (M <sub>n</sub> )	2030	2850
Polydispersität (M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> )	2,44	1,95

**[0100]** Die Polydispersität zeigt die Breite der Molekulargewichte der Polymermoleküle in den Proben. Die

Proben unterscheiden sich in der Polydispersität aufgrund der Unterschiede in dem Herstellungsverfahren.

#### Beispiel 4

a(OH)<sub>2</sub>-Aufschlämmungen hergestellt unter Einsatz einer (Kalk)löschungsstufe

**[0101]** Dieser Test schloss das Löschen von CaO zu Ca(OH)<sub>2</sub> sowie die Zugabe einer geringen Menge an gepulvertem Ca(OH)<sub>2</sub> unter Erhalt einer fertigen Aufschlämmung mit einem Feststoffgehalt von 40% ein. In diesem Beispiel beträgt die anionische Polymerdosis 0,25% (Gewicht des Polymers bezogen auf das Gewicht von Ca(OH)<sub>2</sub>). Verfahren zur Herstellung der Aufschlämmung:

#### Löschungsreaktion

**[0102]** In einen Becher wurde entionisiertes Wasser (bei 14–16°C), anionisches Polymer (AP) und ein Co-Additiv (wo erforderlich) gegeben. Die Flüssigkeit wurde zur Bildung einer homogenen Lösung gerührt. Calciumoxid-Pulver wurde zu der Lösung einheitlich innerhalb von 15 Minuten unter angelegtem Rühren bei 250 bis 750 U/Min. unter Verwendung eines Labormischers zugesetzt. Die exotherme Löschungsreaktion führte zu einem Temperaturanstieg bis auf eine maximale Temperatur von 60 bis 90°C. Nach einer Gesamtmischzeit von 30 Minuten wurde die Temperatur der gelöschten Calciumhydroxid-Aufschlämmung auf 40 bis 50°C unter Verwendung eines Kühlbades abgekühlt.

#### Herstellung der fertigen Aufschlämmung

**[0103]** In einen Becher wurden die erforderliche Menge entionisiertes Wasser, anionisches Polymer und Co-Additiv (wo erforderlich) gegeben. Wo Dispergierungsmittel und/oder Co-additiv zugesetzt wurden, wurde die Flüssigkeit unter Bildung einer homogenen wässrigen Lösung gerührt. Die wässrige Lösung wurde zu der Aufschlämmung des gelöschten Calciumhydroxids zugegeben, und die Aufschlämmung wurde solange gerührt, bis sie homogen war. Die erforderliche Menge an Ca(OH)<sub>2</sub>-Pulver wurde anschließend zugesetzt, und die gerührte Aufschlämmung wurde innerhalb von insgesamt 50 Minuten bei einer Geschwindigkeit von bis zu 750 U/Min. unter Verwendung eines Labormischers gerührt. Ein Trochengewichtstest (1 g der Aufschlämmung wurde eine Stunde lang bei 110°C getrocknet) wurde bei der Aufschlämmung zur Bestimmung des Feststoffgehalts durchgeführt. Aufgrund der Verdampfung lag der Feststoffgehalt der Aufschlämmung im Allgemeinen knapp oberhalb von 40%, weshalb eine Verdünnung unter Verwendung von entionisiertem Wasser zur Einstellung der Aufschlämmung auf 40,0% vorgenommen wurde. Die Aufschlämmung wurde anschließend zur Homogenisierung gerührt, auf eine Temperatur von 25 +/- 1 °C eingestellt, und die Viskosität wurde unter Verwendung eines Brookfield LVT-Viskosimeters (Spindel 3, 60 U/Min.) bestimmt. Die Stabilität der Aufschlämmung wurde unter Verwendung der Stabilitätsmethode 1, wie im Folgenden angegeben, bestimmt.

**[0104]** Eine Stabilitätsflasche wurde aus einer 1 Liter Plastikgetränkeflasche durch Herausschneiden des Bodens der Flasche und Reinigung sowie Trocknung hergestellt. Die Stabilitätsflasche ist in [Fig. 1](#) unten angegeben. Mit einem fest angebrachten Gummiring wurde die Flasche auf einer Waage, welche zur Anzeige von 2 Dezimalstellen in der Lage ist, tariert. Ungefähr 500 ml der Aufschlämmung wurden zugesetzt, und das Gewicht (Ausgangsgewicht) wurde verzeichnet. Das offene Ende der Flasche wurde zur Verhinderung der Verdampfung abgedeckt, und die Flasche wurde bei Raumtemperatur in vertikaler Position eine Woche lang gelagert. Nach einer Woche wurde die Abdeckung entfernt, und der Ring wurde von der Flasche noch in vertikaler Position entfernt, wodurch ein Auslaufen der freien und fluiden Aufschlämmung aus der Flasche in einen Sammelbehälter ermöglicht wurde. Die zum Auslaufen der Aufschlämmung bis zu einem Punkt, an dem der Fluss stoppte, benötigte Zeit wurde genauso wie das Gesamtgewicht der gewonnenen Aufschlämmung aufgezeichnet. Die Fließrate (Gramm/Sekunde) wurde berechnet. Das Gewicht der Aufschlämmung, welche aus der Flasche austrat, wurde bestimmt (rückgewonnenes Gewicht), und die Rückgewinnung (Prozent) wurde wie folgt berechnet:

% Rückgewinnung =  $RW/SW \times 100$  (RW = rückgewonnenes Gewicht, SW = Ausgangsgewicht)

**[0105]** Die Prozent-Rückgewinnung ist ein Schlüsselmaß der Aufschlämmungstabilität hinsichtlich der Stabilität gegenüber nichtwünschenswerter Hartsedimentierung und/oder Gelierung innerhalb der Zeit. Je höher die Prozent-Rückgewinnungs-Werte sind, desto geringer ist die Hartsedimentation und/oder Gelierung. Die Fließrate vermittelt einen zusätzlichen Indikator für die Stabilität, wobei eine hohe Fließrate gute Fließeigenschaften angibt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 unten gezeigt:

Tabelle 2

<u>Anionisches Polymer</u>			<u>Co-Additiv</u>			<u>Eigenschaften der fertigen Aufschlämmung</u>		
Polymer	Add Pt.	Dosis %	Typ	Add Pt.	Dosis %	Viskosität cP	Rückgewinnung %	Fließrate g/s
Kein	n/a	n/a	Kein	n/a	n/a	> 2000	7,6	0,2
A	SP	0,25	Kein	n/a	n/a	465	95,3	13,0
A	SP	0,25	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	PS	0,25	581	96,8	26,8
A	SP	0,25	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	PS	0,50	549	94,4	17,7
A	SP	0,25	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	PS	0,75	222	97,6	23,4
A	SP	0,25	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	PS	1,00	305	98,0	34,7
A	SP	0,25	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	SP	0,25	218	98,8	28,8
A	SP	0,25	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	SP	0,50	70	99,0	31,6
A	SP	0,25	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	SP	0,10	542	97,5	22,7

Definitionen:

Add Pt. = Zugabepunkt

SP = (Kalk)lösungsphase (d.h. anwesend während der Kalklösungsreaktion)

PS = nach dem (Kalk)löschen (d.h. zugesetzt nach der Kalklösungsreaktion)

**[0106]** Der Feststoffgehalt einer jeden Aufschlämmung betrug 40% w/w. Die Dosierungen des anionischen Polymers und des Co-Additivs basieren auf dem Gewicht des trockenen Additivs und des Gewichts des trockenen Calciumhydroxids. Beispielsweise ist 0,25% äquivalent zu 0,25 g des trockenen oder aktiven Polymers oder des Co-Additivs pro 100 g des trockenen Calciumhydroxids in der fertigen Aufschlämmung.

**[0107]** Eine niedrigere Viskosität und eine verbesserte Stabilität in der fertigen Aufschlämmung kann unter Verwendung von Kombinationen des anionischen Polymers und Co-Additivs erhalten werden.

#### Beispiel 5

Ca(OH)<sub>2</sub> Aufschlämmungen erhalten unter Verwendung einer (Kalk)lösungsstufe

**[0108]** Das Verfahren nach Beispiel 4 wurde verwendet zur Herstellung und Charakterisierung von weiteren Aufschlämmungen bei 40% Feststoffen. In diesem Beispiel wurde die Polymerdosis variiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 unten angegeben:

Tabelle 3

Anionisches Polymer			Co-Additiv			Eigenschaften der fertigen Aufschlammung		
Polymer	Add Pt.	Dosis %	Typ	Add Pt.	Dosis %	Viskosität cP	Rückgewinnung %	Fließrate g/s
A	SP	0,15	-	-	-	1570	75,2	21,0
A	SP	0,25	-	-	-	465	95,3	13,0
A	SP	0,35	-	-	-	522	96,9	22,4
A	SP	0,45	-	-	-	601	95,9	24,6
A	SP	0,15	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	SP	0,25	544	96,0	20,8
A	SP	0,25	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	SP	0,25	218	98,8	28,8
A	SP	0,35	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	SP	0,25	228	99,1	35,2
A	SP	0,15	NaOH	SP	0,25	> 2000	98,4	8,1
A	SP	0,25	NaOH	SP	0,25	1372	94,9	37,7
A	SP	0,35	NaOH	SP	0,10	470	95,6	43,6

Definitionen:

Add Pt. = Zugabepunkt

SP = (Kalk)lösungsphase (d.h. anwesend während der Kalklösungsreaktion)

**[0109]** Der Feststoffgehalt einer jeden Aufschlammung betrug 40% w/w. Die Dosierungen des anionischen Polymers und des Co-Additivs basieren auf dem Gewicht des trockenen Additivs und des Gewichts des trockenen Calciumhydroxids, wie in dem vorherigen Beispiel.

#### Beispiel 6

a(OH)<sub>2</sub>-Aufschlammungen hergestellt direkt aus gepulvertem Ca(OH)<sub>2</sub>

**[0110]** Gepulvertes Ca(OH)<sub>2</sub> wurde zur Herstellung von Aufschlämmungen bei 40% w/w Feststoffen unter Verwendung des folgenden Verfahrens verwendet.

**[0111]** Ca(OH)<sub>2</sub> wurde in einen Becher eingewogen. In einen getrennten Becher wurden Polymer, Natriumcarbonat und entionisiertes Wasser eingewogen, und ein Rühren wurde zur Bildung einer Lösung angelegt. Ca(OH)<sub>2</sub>-Pulver wurde anschließend schrittweise zu der wässrigen Lösung zugesetzt, wobei ein Rühren an die Aufschlammung unter Verwendung eines Labormischers bei 250 bis 750 U/Min. unter Bildung eines kleinen Wirbels in der Aufschlammung angelegt wurde. Die Aufschlammung wurde weitere 15 Minuten lang nach der letzten Zugabe von Ca(OH)<sub>2</sub> gerührt. Ein Trockengewichtstest (1 g der Aufschlammung, 1 Stunde lang bei 110°C getrocknet) wurde bei der Aufschlammung zur Bestimmung des Feststoffgehalts durchgeführt, und, sofern notwendig, wurde eine Verdünnung mit entionisiertem Wasser zur Einstellung der Aufschlammung auf 40,0% vorgenommen. Die Aufschlammung wurde anschließend auf eine Temperatur von 25 +/- 1°C eingestellt, bis zum Aufbrechen einer jeden Struktur, welche sich gebildet haben kann, gerührt, und die Viskosität wurde unter Verwendung eines Brookfield LVT-Viskosimeters (Spindel 3, 60 U/Min.) bestimmt. In einem Satz an Tests wurde die Stabilität der Aufschlämmungen durch das Stabilitätsverfahren 1 (beschrieben bei Beispiel 4 oben) für eine Lagerungsdauer von 2 Wochen bestimmt. In einem weiteren Satz von Tests wurde eine alternative Stabilitätsmethode verwendet, welche als Stabilitätsmethode 2 bezeichnet wird und wie folgt durchgeführt wurde.

**[0112]** In eine Glasflasche (siehe [Fig. 2](#)) wurden ungefähr 200 ml der zu testenden Aufschlammung gegeben, und das Gewicht der zugesetzten Aufschlammung wurde verzeichnet (Ausgangsgewicht). Die Flasche wurde verschlossen und ungestört bei Raumtemperatur 1 oder 2 Wochen stehen gelassen. Nach Ablauf der Lagerungszeit wurde der Deckel von der Flasche entfernt, und die Flasche wurde direkt über einen vorgewogenen

Becher um 180° gedreht, und man ließ den Inhalt der Flasche 2 Minuten lang auslaufen. Während dieser Auslaufphase wurde die Flasche leicht in einem Bogen ohne plötzliche ruckartige Bewegungen bewegt. Das Gewicht der gesammelten Flüssigkeit (rückgewonnenes Gewicht) wurde bestimmt, und die Rückgewinnung wurde durch die Gleichung in Beispiel 4 berechnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 4 und 5 unten angegeben:

## Stabilitätsverfahren 1

Tabelle 4

<u>Anionisches Polymer</u>	<u>Anionische Polymerdosierung</u>	<u>Co-Additiv</u> %	<u>Feststoffe</u> % w/w	<u>Viskosität</u>	<u>2 Wochen</u>
	%			LVT 60 U/Min.	Rückgewinnung %
-	-	-	30	228	1,6
B	0,5	1,0 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40	124	96,9
B	0,75	0,25 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	40	142	95,5

[0113] Die Dosierungen des anionischen Polymers und Co-Additivs basieren auf dem Gewicht des trockenen Additivs und des Gewichts des trockenen Calciumhydroxids, wie in den vorherigen Beispielen.

## Stabilitätsverfahren 2

Tabelle 5

<u>Polymer</u>	<u>Anionische Polymerdosierung</u>	<u>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub></u> %	<u>Feststoffe</u> % w/w	<u>Viskosität</u>	<u>1 Woche</u>	<u>2 Wochen</u>
	%			LVT 60 U/Min.	Rückgewinnung %	Rückgewinnung %
-	-	-	30	178	71,8	48,4
A	0,50	1,0	40	316	65,7	59,9
A	0,75	1,0	40	64	96,3	93,3
B	0,50	1,0	40	178	92,9	90,2

[0114] Die Dosierungen des anionischen Polymers und des Co-Additivs basieren auf dem Gewicht des trockenen Additivs und dem Gewicht des trockenen Calciumhydroxids, wie in den vorherigen Beispielen.

[0115] In beiden Sätzen der Ergebnisse ist gezeigt, dass die Verwendung gemäß der Erfindung die Herstellung einer Aufschlämmung mit einem höheren Feststoffgehalt mit äquivalenter oder niedrigerer Viskosität und überragender Stabilität in den korrekten Dosierungen der Additive im Vergleich zu keiner Verwendung von Additiven erlaubt. Eine zusätzliche Verbesserung wird durch die Verwendung eines Polymers mit geringerer Polydispersität gezeigt.

[0116] Die Prozent-Rückgewinnungswerte, Viskositätsmessungen und Fließraten zeigen die verbesserten Eigenschaften der vorliegenden Calciumhydroxid-Aufschlämmungen.

## Beispiel 7

[0117] In einem Test (Test 1) wurde eine 45%ige w/w Calciumhydroxid-Aufschlämmung durch Zugabe von Calciumhydroxid zu Wasser, enthaltend eine Menge des Polymers B, äquivalent zu 0,5 Gew.-% trockenem Polymer, bezogen auf das Gewicht des trockenen Calciumhydroxids, und eine Menge Natriumhydroxid, äquivalent zu 0,5 Gew.-% trockenem NaOH, bezogen auf das Gewicht des trockenen Calciumhydroxids, hergestellt. Polymer B und Natriumhydroxid wurden in dem Wasser für die Aufschlämmung gelöst, bevor die Zugabe von Calciumhydroxid begann. Das Calciumhydroxid wurde schrittweise innerhalb weniger Minuten zu der wässrigen Lösung zugesetzt, wobei ein Rühren unter Verwendung eines Labormischers bei einer zur Bildung eines kleinen Wirbels ausreichenden Geschwindigkeit angelegt wurde. Das Rühren wurde 15 Minuten lang nach der fertigen Zugabe von Calciumhydroxid fortgesetzt. Der Feststoffgehalt der Aufschlämmung wurde mittels eines

Trockengewichtstests, wie er in den vorherigen Beispielen beschrieben wurde, bestimmt, und der Feststoffgehalt wurde anschließend auf 45,0% w/w, gefolgt von Rühren unter Erhalt einer homogenen Aufschlämmung eingestellt.

**[0118]** In einem weiteren Test (Test 2) wurde eine Aufschlämmung gemäß dem in dem ersten Test verwendeten Verfahren hergestellt, außer dass das gesamte Natriumhydroxid als wässrige Lösung nach der Zugabe von Calciumhydroxid zugesetzt wurde. Die Gesamtmenge an Wasser war dieselbe wie die in dem ersten Test verwendete.

**[0119]** Die Eigenschaften einer jeden Aufschlämmung wurden kurz nach dem Rühren nach dem Einstellen des Feststoffgehalts der Aufschlämmung auf 45% bestimmt. Die Viskosität wurde unter Verwendung eines Brookfield LVT-Viskosimeters und eines Brookfield RVT-Viskosimeters mit jeweils der Spindel 3 bei 60 U/Min. und Spindel 3 bei 50 U/Min. gemessen. Die Stabilität wurde über eine Woche und 2 Wochen unter Verwendung des Stabilitätsverfahrens 2, welches in Beispiel 6 beschrieben ist, bestimmt.

**[0120]** Die folgenden Ergebnisse wurden erzielt:

Test	Viskosität (cP) LVT 60 U/Min.	Viskosität (cP) RVT 50 U/Min.	1 Woche Rückgewinnung (%)	2 Wochen Rückgewinnung (%)
1	364	415	95,5	96,9
2	334	558	95,6	95,4

Beispiel 8

**[0121]** In einem Test (Test 1) wurde eine 50%ige w/w Calciumhydroxid-Aufschlämmung durch Zugabe von Calciumhydroxid zu Wasser hergestellt. Es lagen keine Additive vor. Das Calciumhydroxid wurde schrittweise innerhalb weniger Minuten zu dem Wasser unter angelegtem Rühren und Verwendung eines Labormischers bei einer Geschwindigkeit, welche zur Bildung eines kleinen Strudels ausreicht, zugesetzt. Das Rühren wurde 15 Minuten lang nach der fertigen Zugabe von Calciumhydroxid fortgesetzt. Der Feststoffgehalt der Aufschlämmung wurde mittels eines Trockengewichtstests, wie er in den vorherigen Beispielen beschrieben ist, bestimmt, und der Feststoffgehalt wurde anschließend auf 50,0% w/w, gefolgt von Rühren unter Erhalt einer homogenen Aufschlämmung eingestellt. Die Eigenschaften der Aufschlämmung wurden kurz nach dem Rühren nach der Einstellung des Feststoffgehalts der Aufschlämmung auf 50% bestimmt. Die Viskosität wurde unter Verwendung eines Brookfield LVT-Viskosimeters und eines Brookfield RVT-Viskosimeters mit jeweils der Spindel 3 bei 60 U/Min. und Spindel 3 bei 5 U/Min. gemessen. Die Stabilität wurde über 2 Wochen unter Verwendung des in Beispiel 6 beschriebenen Stabilitätsverfahrens 2 bestimmt.

**[0122]** In einem zweiten Test (Test 2) wurde eine 50%ige w/w Calciumhydroxid-Aufschlämmung gemäß dem Verfahren in Test 1 hergestellt, außer dass Polymer B in dem Wasser vor der Zugabe des Calciumhydroxid-Pulvers aufgelöst wurde. Die Menge an verwendetem Polymer B war äquivalent zu 0,5 Gew.-% trockenem Polymer, bezogen auf das Gewicht des trockenen Calciumhydroxids. Die Aufschlämmungseigenschaften wurden wie in Test 1 bestimmt.

**[0123]** In einem dritten Test (Test 3) wurde eine 50%ige Calciumhydroxid-Aufschlämmung gemäß dem Verfahren in Test 1 hergestellt, außer dass Polymer B und Natriumcarbonat in dem Wasser vor der Zugabe von Calciumhydroxid-Pulver aufgelöst wurden. Die Menge an verwendetem Polymer B war äquivalent zu 0,5 Gew.-% trockenem Polymer, bezogen auf das Gewicht des trockenen Calciumhydroxids, und die Menge an verwendetem Natriumcarbonat war äquivalent zu 0,6 Gew.-% trockenem  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , bezogen auf das Gewicht des trockenen Calciumhydroxids. Die Aufschlämmungseigenschaften wurden wie in Test 1 bestimmt.

**[0124]** Die folgenden Ergebnisse wurden erzielt:

Test	Viskosität (cP) LVT 60 U/Min.	Viskosität (cP) RVT 5 U/Min.	2 Wochen Rückgewinnung (%)
1	> 2000	16700	0,6
2	> 2000	11500	63,4
3	860	6580	93,5

### Patentansprüche

1. Zusammensetzung bestehend im Wesentlichen aus einer wässrigen Aufschlämmung, umfassend 25 bis 65 Gew.-% Calciumhydroxid; 0,05 bis 4 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, mindestens eines sauren Polymers oder eines wasserlöslichen Salzes davon; und 0,2 bis 1 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, mindestens eines Co-Additivs, ausgewählt aus Borsäure und wasserlöslichen Salzen der Borsäure, wie Alkalimetallboraten, Ammoniumboraten, C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Carbonsäuren, welche zwei oder mehr Säuregruppen enthalten, einschließlich Salzen davon (wie Alkalimetallsalze und Ammoniumsalze), Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallsulfaten, Alkalimetallnitrat, Alkalimetallphosphaten, Alkalimetallsilicaten, Ammoniumhydroxiden, Ammoniumcarbonaten, Ammoniumsulfaten, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphaten oder Ammoniumsilicaten.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das saure Polymer oder das Salz davon ein Homopolymer oder ein Copolymer von einem oder mehreren aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Aconitsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Mesaconsäure, Vinyllessigsäure, Hydroxyacrylsäure, Undecylensäure, Allylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylphosphonsäure, Vinylphosphonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidoglykolsäure, Acrylamid, Acrylsäureestern, Acrolein, Methacrylsäureestern, Maleinsäureestern, Itaconsäureestern, Fumarsäureestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Dimethylacrylamid, N-(Hydroxymethyl)acrylamid oder Vinylformamid ist.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das saure Polymer oder das Salz davon ein Kondensationspolymer darstellt, welches durch die Polymerisation von Aminosäuren in der Form der freien Säure, des vollständigen oder teilweisen Alkalimetall- oder Ammoniumsalzes oder des gemischten Salzes erhalten ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, worin das saure Polymer oder das Salz davon eine Polycarbonsäure, welche von einem Polysaccharid abgeleitet ist, darstellt.

5. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin das saure Polymer oder das Salz davon ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 1.000 bis 250.000 aufweist.

6. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, worin das Co-Additiv ein Alkalimetallcarbonat, Ammoniumcarbonat, Alkalimetallhydroxid oder Ammoniumhydroxid darstellt.

7. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Aufschlämmung, umfassend 25 bis 65 Gew.-% Calciumhydroxid; 0,05 bis 4 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, mindestens eines sauren Polymers oder eines Salzes davon; und 0,05 bis 4 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, mindestens eines oder mehrerer Co-Additive, ausgewählt aus Borsäure und wasserlöslichen Salzen der Borsäure, wie Alkalimetallboraten, Ammoniumboraten, C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Carbonsäuren, welche zwei oder mehr Säuregruppen enthalten, einschließlich Salzen davon (wie Alkalimetallsalze und Ammoniumsalze), Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallsulfaten, Alkalimetallnitrat, Alkalimetallphosphaten, Alkalimetallsilicaten, Ammoniumhydroxiden, Ammoniumcarbonaten, Ammoniumsulfaten, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphaten oder Ammoniumsilicaten.

8. Zusammensetzung umfassend eine wässrige Aufschlämmung, umfassend 25 bis 65 Gew.-% Calciumhydroxid; 0,05 bis 4% eines oder mehrerer anionischer Polymere oder Salzen davon mit einer relativ niedrigen Polydispersität auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, welche zusätzlich 0,05 bis 4 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, eines oder mehrerer Co-Additive umfasst, ausgewählt aus Borsäure und wasserlöslichen Salzen von Borsäure, wie Alkalimetallboraten, Ammoniumboraten, C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Carbon-

säuren, welche zwei oder mehr Säuregruppen enthalten, einschließlich Salzen davon (wie Alkalimetallsalze und Ammoniumsalze), Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallsulfaten, Alkalimetallnitrat, Alkalimetallphosphaten, Alkalimetallsilicaten, Ammoniumhydroxiden, Ammoniumcarbonaten, Ammoniumsulfaten, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphaten oder Ammoniumsilicaten.

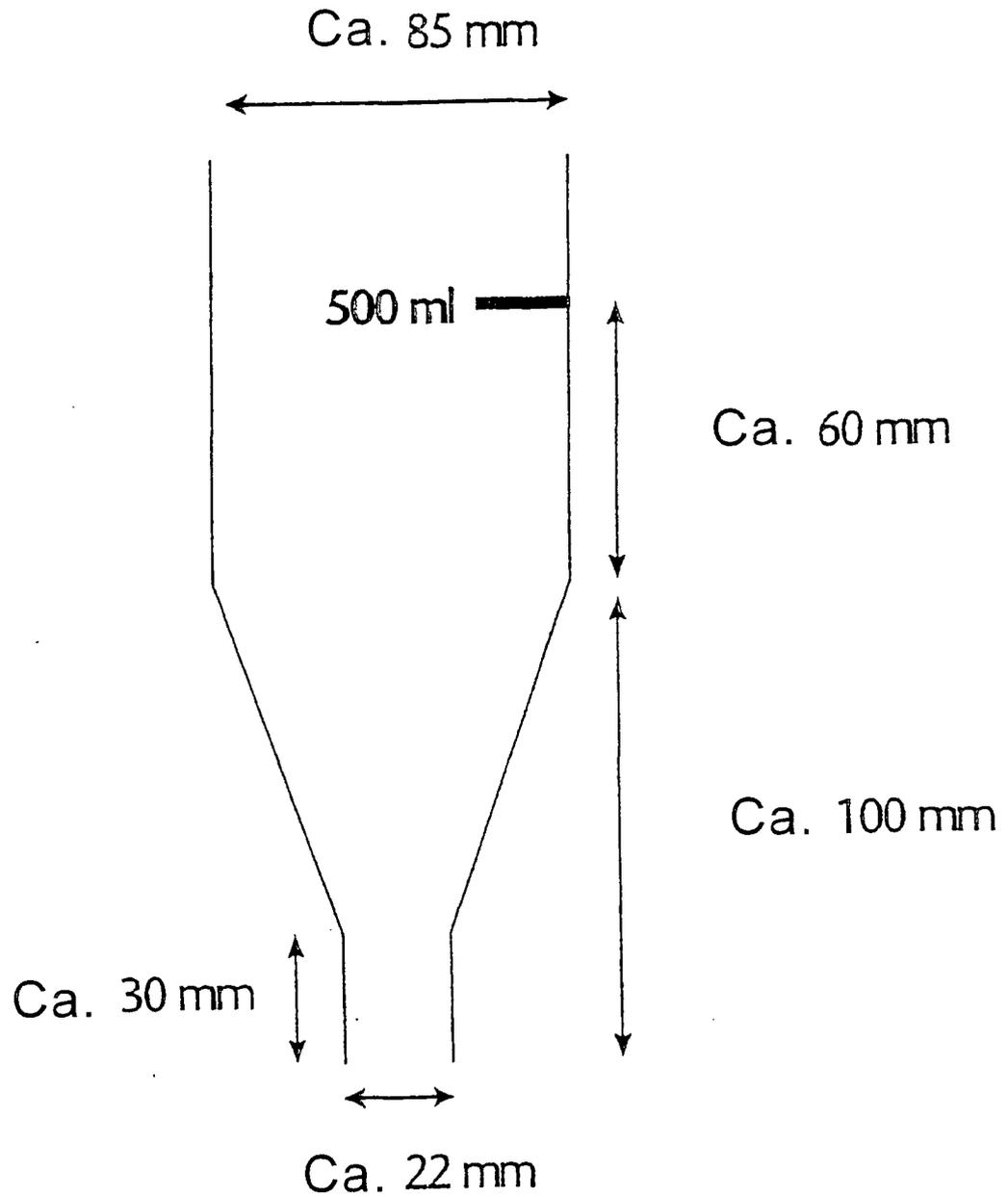
9. Zusammensetzung nach Anspruch 8, worin das saure Polymer oder das Salz davon ein Homopolymer oder ein Copolymer eines oder mehrerer aus Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Itaconsäure, Itaconsäureanhydrid, Aconitsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Mesaconsäure, Vinyllessigsäure, Hydroxyacrylsäure, Undecylensäure, Allylsulfonsäure, Vinylsulfonsäure, Allylphosphonsäure, Vinylphosphonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, 2-Acrylamidoglykolsäure, Acrylamid, Acrylsäureestern, Acrolein, Methacrylsäureestern, Maleinsäureestern, Itaconsäureestern, Fumarsäureestern, Vinylacetat, Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, N-Vinylpyrrolidon, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Dimethylacrylamid, N-(Hydroxymethyl)acrylamid oder Vinylformamid ist.

10. Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 8 bis 9, worin das saure Polymer oder das Salz davon ein gewichtsmittleres Molekulargewicht von 2.000 bis 10.000 aufweist.

11. Verfahren zur Herstellung einer wässrigen Aufschlämmung, umfassend 25 bis 65 Gew.-% Calciumhydroxid; 0,05 bis 4 Gew.-%, auf der Basis des Gewichts von Calciumhydroxid, mindestens eines sauren Polymeres oder eines Salzes davon mit einer niedrigen Polydispersität, und ein oder mehrere Co-Additive, ausgewählt aus Borsäure und wasserlöslichen Salzen von Borsäure, wie Alkalimetallboraten, Ammoniumboraten, C<sub>2</sub>- bis C<sub>10</sub>-Carbonsäuren, welche zwei oder mehr Säuregruppen enthalten, einschließlich Salzen davon (wie Alkalimetallsalze und Ammoniumsalze), Alkalimetallhydroxiden, Alkalimetallcarbonaten, Alkalimetallsulfaten, Alkalimetallnitrat, Alkalimetallphosphaten, Alkalimetallsilicaten, Ammoniumhydroxiden, Ammoniumcarbonaten, Ammoniumsulfaten, Ammoniumnitrat, Ammoniumphosphaten oder Ammoniumsilicaten.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Stabilitätsverfahren 1, Stabilitätsflasche



Stabilitätsverfahren 2. Stabilitätsflasche

