



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102725358 B

(45) 授权公告日 2014. 02. 19

(21) 申请号 201180007315. 3

US 6991705 B2, 2006. 01. 31,

(22) 申请日 2011. 01. 24

EP 1795502 A1, 2007. 06. 13,

(30) 优先权数据

WO 2008010055 A1, 2008. 01. 24,

10151846. 2 2010. 01. 27 EP

S ˇ tefan S ˇ uty 等. Role of surface

61/337, 377 2010. 02. 03 US

charge in deposition of filler particles

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

onto pulp fibres. 《Colloids and

2012. 07. 27

Surfaces》. 1998, (第 139 期),

(86) PCT国际申请的申请数据

Alois VANEREK. FILLER RETENTION

PCT/EP2011/050925 2011. 01. 24

IN PAPERMAKING BY POLYMERIC AND

(87) PCT国际申请的公布数据

MICROPARTICULATE RETENTION AID SYSTEMS. 《Mc

W02011/092145 EN 2011. 08. 04

Gill University, PhD Thesis》. 2004,

审查员 魏燕

(73) 专利权人 OMYA 发展股份公司

地址 瑞士奥夫特林根

(72) 发明人 M·布里 S·伦奇 P·A·C·甘恩

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038

代理人 任永利

(51) Int. Cl.

C09C 1/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 4106949 A, 1978. 08. 15,

CN 1247188 A, 2000. 03. 15,

权利要求书3页 说明书8页

(54) 发明名称

聚乙烯亚胺作为含碳酸钙材料的水性悬浮液
的添加剂的用途

(57) 摘要

至少一种聚乙烯亚胺作为含有 25 体积%至
62 体积%的至少一种含碳酸钙材料的水性悬浮
液的添加剂的用途, 其中该用途提供关于悬浮液
的电导率的改良稳定性。

1. 至少一种聚乙烯亚胺作为水性悬浮液中的添加剂来提高该悬浮液的 pH 值至少 0.3 个 pH 单位的用途,该水性悬浮液含有基于该悬浮液的总体积 25 体积%至 62 体积%的至少一种含碳酸钙材料且具有在 8.5 与 11 之间的 pH 值,其中该悬浮液电导率变化不超过每 pH 单位 100 μ S/cm,该至少一种聚乙烯亚胺以每升该悬浮液的水相 500 至 15000mg 的量添加至该悬浮液中。

2. 权利要求 1 的用途,其特征在于该至少一种聚乙烯亚胺添加剂以基于水的溶液的形式添加至该含碳酸钙材料中。

3. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于该至少一种聚乙烯亚胺选自支链聚乙烯亚胺、直链聚乙烯亚胺及上述各物的混合物。

4. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于该至少一种聚乙烯亚胺选自经改性及未经改性的聚乙烯亚胺及上述各物的混合物。

5. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于该至少一种聚乙烯亚胺具有在 100g/mol 至 10,000g/mol 的范围内的分子量。

6. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于该至少一种聚乙烯亚胺选自分子量为 100 至 700g/mol 的直链聚乙烯亚胺。

7. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于该至少一种聚乙烯亚胺选自分子量为 146 至 232g/mol 的直链聚乙烯亚胺。

8. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于该至少一种聚乙烯亚胺选自三亚乙基四胺、五亚乙基六胺及四亚乙基五胺。

9. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于该至少一种聚乙烯亚胺选自分子量为 500 至 8000g/mol 的支链聚乙烯亚胺。

10. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于该至少一种聚乙烯亚胺选自分子量为 800 至 1200g/mol 的支链聚乙烯亚胺。

11. 权利要求 9 的用途,其中在本发明支链聚乙烯亚胺的任选的改性之前,在该支链聚乙烯亚胺中的伯胺、仲胺及叔胺官能团的比率在 1 :0.86 :0.42 至 1 :1.20 :0.76 的范围内。

12. 权利要求 10 的用途,其中在本发明支链聚乙烯亚胺的任选的改性之前,在该支链聚乙烯亚胺中的伯胺、仲胺及叔胺官能团的比率在 1 :0.86 :0.42 至 1 :1.20 :0.76 的范围内。

13. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于该至少一种聚乙烯亚胺经改性。

14. 权利要求 13 的用途,其特征在于该至少一种聚乙烯亚胺经羧酸基团改性和 / 或通过烷氧基化来改性。

15. 权利要求 13 的用途,其特征在于该至少一种聚乙烯亚胺经一种或多种 C1-C28 脂肪酸、一种或多种 C6-C18 脂肪酸或一种或多种 C10-C14 脂肪酸改性和 / 或通过烷氧基化来改性。

16. 权利要求 14 的用途,其特征在于该烷氧基化为乙氧基化。

17. 权利要求 15 的用途,其特征在于该烷氧基化为乙氧基化。

18. 权利要求 16 的用途,其特征在于该乙氧基化为以 10 至 50 个环氧乙烷基团乙氧基化。

19. 权利要求 17 的用途,其特征在于该乙氧基化为以 10 至 50 个环氧乙烷基团乙氧基

化。

20. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在添加该至少一种聚乙烯亚胺之前,该悬浮液具有在 700 与 2000 μ S/cm 之间的电导率。

21. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在添加该至少一种聚乙烯亚胺之前,该悬浮液具有在 800 与 1300 μ S/cm 之间的电导率。

22. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在添加该至少一种聚乙烯亚胺之后,该悬浮液电导率变化不超过每 pH 单位 70 μ S/cm。

23. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在添加该至少一种聚乙烯亚胺之后,该悬浮液电导率变化不超过每 pH 单位 50 μ S/cm。

24. 权利要求 22 的用途,其中该变化为电导率的下降。

25. 权利要求 23 的用途,其中该变化为电导率的下降。

26. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在添加该至少一种聚乙烯亚胺之后,该悬浮液电导率变化不超过 10%。

27. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在添加该至少一种聚乙烯亚胺之后,该悬浮液电导率变化不超过 6%。

28. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在添加该至少一种聚乙烯亚胺之后,该悬浮液电导率变化不超过 3%。

29. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在添加该至少一种聚乙烯亚胺之前,该悬浮液具有在 9 与 10.3 之间的 pH 值。

30. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在该至少一种聚乙烯亚胺以提高该悬浮液的 pH 值至少 0.4 个 pH 单位的量添加至该悬浮液中。

31. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在添加该至少一种聚乙烯亚胺之前该悬浮液 pH 值在 8.5 与 9 之间的情况下,该至少一种聚乙烯亚胺以提高该悬浮液 pH 值至少 1.0 个 pH 单位的量添加至该悬浮液中,且在添加该至少一种聚乙烯亚胺之前该悬浮液 pH 值在 9 与 10 之间的情况下,该至少一种聚乙烯亚胺以提高该悬浮液 pH 值至少 0.7 个 pH 单位的量添加至该悬浮液中。

32. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在添加该至少一种聚乙烯亚胺之前,该悬浮液具有在 5 与 100 $^{\circ}$ C 之间的温度。

33. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在添加该至少一种聚乙烯亚胺之前,该悬浮液具有在 35 与 85 $^{\circ}$ C 之间的温度。

34. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在添加该至少一种聚乙烯亚胺之前,该悬浮液具有在 45 与 75 $^{\circ}$ C 之间的温度。

35. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在该至少一种聚乙烯亚胺以每升该悬浮液的水相 1000 至 5000mg 的量添加至该悬浮液中。

36. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在该至少一种聚乙烯亚胺以每升该悬浮液的水相 1300 至 4000mg 的量添加至该悬浮液中。

37. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在该含碳酸钙材料包含以相对于该含碳酸钙材料的总重量计至少 50wt% 的碳酸钙。

38. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征是在该含碳酸钙材料包含以相对于该含碳酸钙材料

的总重量计至少 80wt% 的碳酸钙。

39. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于该含碳酸钙材料包含以相对于该含碳酸钙材料的总重量计至少 98wt% 的碳酸钙。

40. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于该含碳酸盐材料的碳酸钙为沉淀碳酸钙(PCC)、天然研磨碳酸钙(NGCC)、表面反应的碳酸钙(SRCC)或其混合物。

41. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于该悬浮液包含基于该悬浮液的总体积 45 至 60 体积%的该含碳酸钙材料。

42. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于该悬浮液包含基于该悬浮液的总体积 48 至 58 体积%的该含碳酸钙材料。

43. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于该悬浮液包含基于该悬浮液的总体积 49 至 57 体积%的该含碳酸钙材料。

44. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于该至少一种聚乙烯亚胺在研磨该含碳酸钙材料的步骤之前、期间或之后添加于该悬浮液中。

45. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于该至少一种聚乙烯亚胺在研磨该含碳酸钙材料的步骤之后添加于该悬浮液中。

46. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于将该至少一种聚乙烯亚胺添加至干燥形式的该含碳酸钙材料中,且任选在形成该含碳酸钙材料的悬浮液之前随之被干磨。

47. 权利要求 1 或 2 的用途,其特征在于在添加该至少一种聚乙烯亚胺至该悬浮液中之后,将该悬浮液引入装备有基于电导率的调节装置的单元中。

48. 权利要求 47 的用途,其特征在于在添加该至少一种聚乙烯亚胺至该悬浮液中之后,将该悬浮液引入容器或单元中至多达到由该悬浮液电导率的测量所确定的液位。

49. 权利要求 47 的用途,其特征在于在添加该至少一种聚乙烯亚胺至该悬浮液中之后,使该悬浮液通过悬浮液吞吐量随着该悬浮液电导率的变化来调节的通道。

50. 一种用于提高水性悬浮液的 pH 值的方法,该水性悬浮液含有 25 体积%至 62 体积%的至少一种含碳酸钙材料且具有在 8.5 与 11 之间的范围内的 pH 值,其特征在于该方法包括以一定量添加至少一种聚乙烯亚胺至该悬浮液中的步骤,以使得该悬浮液的 pH 值提高至少 0.3 个 pH 单位且同时该悬浮液电导率变化不超过每 pH 单位 100 μ S/cm。

51. 权利要求 50 的方法,其中该悬浮液电导率变化不超过每 pH 单位 50 μ S/cm。

52. 权利要求 50 的方法,其中该悬浮液电导率变化不超过每 pH 单位 20 μ S/cm。

53. 一种根据权利要求 50-52 任一项的方法获得的悬浮液于油漆和 / 或纸张应用中的用途。

聚乙烯亚胺作为含碳酸钙材料的水性悬浮液的添加剂的用途

- [0001] 本发明涉及含碳酸钙材料的水性悬浮液及向其中添加的添加剂的技术领域。
- [0002] 在制备含碳酸钙材料的水性悬浮液时, 熟练技术人员常需要选择及引入添加剂来调节此悬浮液的一种或多种特性。
- [0003] 在选择此添加剂时, 熟练技术人员必须记住此添加剂应保持成本效益且不应在下游的此悬浮液的运输、加工及应用期间造成不当相互作用或影响。
- [0004] 熟练技术人员很少提及但本申请人意识到重要性的考虑事项之一为选择不会明显改变即增加含碳酸钙材料悬浮液的电导率的添加剂。
- [0005] 实际上, 宜根据悬浮液电导率的测量来调节该悬浮液的加工及运输各个方面。
- [0006] 举例而言, 该悬浮液通过既定通道或单元的流动速率可根据悬浮液电导率的测量来控制。在 Klausner F 等人的标题为“A Conductance Based Solids Concentration Sensor for Large Diameter Slurry Pipelines”的公开案(J. Fluids Eng. / 第 122 卷 / 第 4 期 / 技术论文)中, 描述一种根据电导率测量来测量通过既定直径的管线的浆料的固体浓度的器具。基于此等电导率测量, 可能获得展示浆料浓度自管道顶部至底部的变化以及区域平均浓度历程的图形显示。
- [0007] 容器的填充度同样可经由检测在沿容器壁的既定高度下的电导率来管理。
- [0008] 然而, 为了使用及利用基于电导率的测量的该等调节系统, 熟练技术人员面临着选择添加剂的挑战, 该等添加剂需要具有一种或多种功能且同时不会造成电导率值的显著变化。
- [0009] 含碳酸钙材料悬浮液中使用的添加剂的功能之一为调节悬浮液的 pH 值, 不管是经由此悬浮液的酸化、中和还是碱化来进行该调节。
- [0010] 尤其需要碱化悬浮液来匹配引入悬浮液的应用环境的 pH 值, 或为添加 pH 敏感性的添加剂做准备。提高 pH 值的步骤亦可用于消毒悬浮液或支持悬浮液的消毒。必须调节 pH 值来避免加工期间碳酸钙与酸性环境接触后的不想要的溶解。
- [0011] 有许多可用于含碳酸钙材料悬浮液的水性悬浮液中且熟练技术人员可得到的这些 pH 调节添加剂。
- [0012] 可用于提高含碳酸钙材料水性悬浮液的 pH 值的第一组添加剂为含氢氧化物的添加剂, 且尤其为碱金属氢氧化物及碱土金属氢氧化物。
- [0013] 举例而言, US 6, 991, 705 涉及经由组合碱金属氢氧化物进料(诸如氢氧化钠进料)与二氧化碳进料来提高可包含碳酸钙的纸浆悬浮液的碱度。
- [0014] 如 EP 1 795 502 中所述, 氢氧化钾、氢氧化镁及氢氧化铵为用于将 PCC 悬浮液的 pH 值控制在 10 至 13 的范围内的其他此类添加剂。
- [0015] 可用于提高含碳酸钙材料的水性悬浮液的 pH 值的第二组添加剂为不含氢氧根离子但在与水反应时产生该离子的添加剂。
- [0016] 该等添加剂可为弱酸盐, 诸如钠盐。此类型添加剂的实例包括乙酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾及碱性磷酸盐(诸如三聚磷酸盐、正磷酸钠和 / 或正磷酸钾)。

[0017] 还可能利用基于氮的添加剂(包括例如氨、胺及酰胺)来提高含碳酸钙材料悬浮液的 pH 值。此等添加剂尤其可包括伯胺、仲胺或叔胺。用于提高悬浮液 pH 值的烷醇胺包括例如单乙醇胺(MEA)、二乙醇胺(DEA)及甲基氨基乙醇(MAE)。

[0018] 所有上述添加剂根据与水反应之后在悬浮液中提供或产生氢氧根离子的共同机理来提高水性悬浮液的 pH 值。

[0019] 由文献已知在碱性条件下增加氢氧根离子浓度同时造成电导率提高(“Analytikum”, 第 5 版, 1981. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 第 185-186 页, 涉及“Konduktometrische Titration”)。

[0020] 考虑到文献中记录的以上一般知识连同以下支持证据, 即碱金属及碱土金属氢氧化物以及诸如三乙醇胺的胺类造成电导率显著提高且同时提高含碳酸钙材料的水性悬浮液的 pH 值(如下文实施例部分中所示), 熟练技术人员不能预期一种特定的 pH 调节剂可根据与此等添加剂相同的机理提高悬浮液 pH 值, 亦即由此在悬浮液中引入的氢氧根离子将仅造成电导率的最小提高。

[0021] 因此, 完全意外地且与基于用于提高 pH 值的常用添加剂的预期相反, 申请人认识到聚乙烯亚胺(PEI)可用作水性悬浮液的添加剂来提高悬浮液 pH 值至少 0.3 个 pH 单位, 同时将悬浮液电导率维持在 $100 \mu\text{S}/\text{cm}/\text{pH}$ 单位内, 该水性悬浮液具有在 8.5 与 11 之间的 pH 值且含有 25 体积%至 62 体积%的至少一种含碳酸钙材料。

[0022] 因此, 本发明的第一方面涉及至少一种聚乙烯亚胺作为水性悬浮液的添加剂来提高悬浮液 pH 值至少 0.3 个 pH 单位的用途, 该水性悬浮液含有基于悬浮液的总体积 25 体积%至 62 体积%的至少一种含碳酸钙材料且具有在 8.5 与 11 之间的 pH 值, 其中悬浮液电导率变化不超过每 pH 单位 $100 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。

[0023] 本发明的“电导率”应意指根据下文实施例部分中所定义的测量方法测量的含碳酸盐材料的水性悬浮液的电导率。

[0024] 在本发明中, pH 值应根据下文实施例部分中所定义的测量方法来测量。

[0025] 悬浮液中的固体材料的体积% (vol%) 根据在下文实施例部分中所定义的方法来测定。

[0026] 在本发明的含义中“聚乙烯亚胺”(PEI) 包括通式 $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-$ 的片段, 其中 $n=2$ 至 10,000。应了解除非在下文中另外指明, 否则如本文中术语“聚乙烯亚胺”或“PEI”包括聚乙烯亚胺本身以及经改性的聚乙烯亚胺及经改性与未经改性材料的混合物。本发明的聚乙烯亚胺(PEI)可为均聚合聚乙烯亚胺, 其可由伯胺、仲胺与叔胺官能团的比率来限定。

[0027] 在优选实施方案中, 该至少一种聚乙烯亚胺添加剂以基于水的溶液形式添加至含碳酸钙材料中。

[0028] 在另一优选实施方案中, 至少一种聚乙烯亚胺选自支链聚乙烯亚胺、直链聚乙烯亚胺及上述各物的混合物。在本发明的支链聚乙烯亚胺的可能改性之前, 在本发明的支链聚乙烯亚胺中的伯胺、仲胺与叔胺官能团的比率优选在 1:0.86:0.42 至 1:1.20:0.76 的范围内。

[0029] 根据本发明的优选实施方案, 至少一种聚乙烯亚胺选自经改性及未经改性的聚乙烯亚胺。

[0030] 出于本发明的目的,聚乙烯亚胺包括环乙亚胺(氮丙环)的均聚物或其较高同系物,以及聚酰氨基胺或聚乙烯基胺与环乙亚胺的接枝聚合物或其较高同系物。聚乙烯亚胺可交联或未交联、季铵化和/或经由与环氧烷、碳酸二烷基酯或碳酸亚烃酯或C1-至C8-羧酸反应而被改性。本发明的聚乙烯亚胺可经由与环氧烷(诸如环氧乙烷、环氧丙烷或环氧丁烷)、碳酸二烷基酯(诸如碳酸二甲酯及碳酸二乙酯)、碳酸亚烃酯(诸如碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯)或C1-C8羧酸反应而被改性。本发明的经改性PEI包括烷氧基化的聚乙烯亚胺。烷氧基化的聚乙烯亚胺(APEI)为本领域中熟知的且包括丙氧基化的聚乙烯亚胺(PPEI)及乙氧基化的聚乙烯亚胺(EPEI)。制造APEI产物的当前方法由包括聚乙烯亚胺(PEI)的组合物开始。其他优选的经改性的聚乙烯亚胺可经由未经改性的PEI与一种或多种C1-C28脂肪酸,优选与一种或多种C6-C18脂肪酸且尤其优选与C10-C14脂肪酸(例如椰子脂肪酸)等反应获得。制造包含PEI的组合物的一种方法是基于乙二胺(EDA)与环乙亚胺(EI)在酸催化下,在诸如水的溶剂中的反应。常见EI的实例为氮丙啶。所得的在组合物中的聚乙烯亚胺(PEI)具有可用于进一步化学转化的伯胺、仲胺及叔胺官能团,例如经过诸如环氧乙烷的环氧烷烷氧基化形成APEI。本发明的PEI亦可由诸如乙二胺(EDA)的二元胺或多元胺、诸如氮丙啶的环乙亚胺(EI)、水及酸催化剂制得。诸如硫酸、碳酸或任何低级羧酸催化剂的酸催化剂可用于制造包括PEI的组合物。组合物中的PEI可在较宽的分子量范围内得到。PEI的伯胺及仲胺、叔胺官能团可用于进一步与诸如环氧乙烷或环氧丙烷的环氧烷烷氧基化以产生APEI产物,分别诸如乙氧基化的聚乙烯亚胺(EPEI)、丙氧基化的聚乙烯亚胺(PPEI)。经改性及未经改性的PEI均为本领域中所熟知且容易在市场上购得。

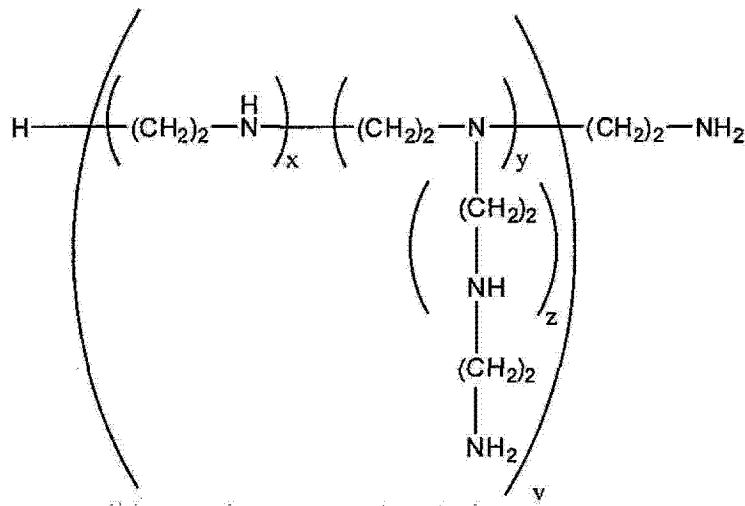
[0031] 根据本发明的优选实施方案,至少一种聚乙烯亚胺经改性且优选经羧酸基团改性,更优选经一种或多种C1-C28脂肪酸、一种或多种C6-C18脂肪酸或一种或多种C10-C14脂肪酸改性或经由烷氧基化经改性,优选经由乙氧基化经改性,更优选经由以10至50个环氧乙烷基团乙氧基化来改性。

[0032] 在本发明的优选实施方案中,至少一种聚乙烯亚胺具有在100g/mol至10,000g/mol范围内的分子量。直链聚乙烯亚胺的“分子量”可直接由各个化学式计算。在本发明的含义中,支链聚乙烯亚胺的“分子量”为经由光散射(LS)技术测量的重均分子量。

[0033] 在本发明的另一优选实施方案中,至少一种聚乙烯亚胺选自分子量为100至700g/mol且优选为146至232g/mol的直链聚乙烯亚胺且优选选自三亚乙基四胺、五亚乙基六胺及四亚乙基五胺。直链聚乙烯亚胺可由通式 $H-[NH-CH_2-CH_2-]_n-NH_2$ 定义,其中n优选为诸如2、3、4、5、6、7、8、9或10的整数。

[0034] 根据本发明的另一优选实施方案,至少一种聚乙烯亚胺选自重均分子量为500至8000g/mol且优选为800至1200g/mol的支链聚乙烯亚胺。在本发明的含义中,术语“支链聚乙烯亚胺”亦包涵“球状聚乙烯亚胺”。支链聚乙烯亚胺可具有以下通式:

[0035]



[0036] 在优选实施方案中,在添加至少一种聚乙烯亚胺之前,该悬浮液具有在 700 与 2000 μ S/cm 之间,且优选在 800 与 1300 μ S/cm 之间的电导率。

[0037] 在另一优选实施方案中,在添加至少一种聚乙烯亚胺之后,悬浮液电导率变化不超过每 pH 单位 70 μ S/cm,且优选不超过每 pH 单位 50 μ S/cm 且变化优选为电导率下降。

[0038] 在另一优选实施方案中,在添加至少一种聚乙烯亚胺之后,悬浮液电导率的变化不超过 10%,优选变化不超过 6%,且更优选变化不超过 3%。

[0039] 在另一优选实施方案中,在添加至少一种聚乙烯亚胺之前,悬浮液具有在 9 与 10.3 之间的 pH 值。

[0040] 在另一优选实施方案中,以使水性悬浮液的 pH 值提高至少 0.4 个 pH 单位的量将至少一种聚乙烯亚胺添加至该悬浮液中。

[0041] 当在添加至少一种聚乙烯亚胺之前悬浮液 pH 值在 8.5 与 9 之间时,至少一种聚乙烯亚胺优选以提高悬浮液的 pH 值至少 1.0 个 pH 单位的量添加至该悬浮液中。在添加至少一种聚乙烯亚胺之前悬浮液 pH 值在 9 与 10 之间的情况下,至少一种聚乙烯亚胺优选以提高水性悬浮液的 pH 值至少 0.7 个 pH 单位的量添加至该悬浮液中。

[0042] 在添加至少一种聚乙烯亚胺之前,该悬浮液优选具有在 5 与 100 $^{\circ}$ C 之间,更优选在 35 与 85 $^{\circ}$ C 之间,且甚至更优选在 45 与 75 $^{\circ}$ C 之间的温度。

[0043] 在优选实施方案中,至少一种聚乙烯亚胺以每升该悬浮液的水相 500 至 15000mg,优选 1000 至 5000mg,且更优选 1300 至 4000mg 的量添加至该悬浮液中。

[0044] 至于在悬浮液中的该含碳酸钙材料,此材料优选包含相对于该含碳酸钙材料的总当量干重计至少 50wt%,优选至少 80wt%,且更优选至少 98wt% 的碳酸钙。

[0045] 该含碳酸盐材料的碳酸钙可为沉淀碳酸钙(PCC)、天然研磨碳酸钙(NGCC)、表面反应的碳酸钙(SRCC)或其混合物。

[0046] 应了解表面反应的碳酸钙系指由碳酸钙与酸及二氧化碳反应产生的产物,该二氧化碳经由酸处理当场形成和/或由外部供应,且该表面反应的自然碳酸钙以具有大于 6.0 的 pH 值(在 20 $^{\circ}$ C 下测量)的水性悬浮液形式来制备。该等产物尤其在 W0 00/39222、W0 2004/083316 及 EP 2 070 991 等中描述,且此等参考文献的内容在此归入本申请中。

[0047] 在优选实施方案中,该悬浮液包含基于该悬浮液的总体积 45 至 60 体积%且优选 48 至 58 体积%且最优选 49 至 57 体积%的该含碳酸钙材料。

[0048] 在另一优选实施方案中,至少一种聚乙烯亚胺在研磨该含碳酸钙材料的步骤之前、期间或之后且优选之后添加于该悬浮液中。

[0049] 亦有利地,将至少一种聚乙烯亚胺添加至干燥形式的该含碳酸钙材料中且优选在形成该含碳酸钙材料的悬浮液之前随之被干磨。

[0050] 在向该悬浮液中添加至少一种聚乙烯亚胺之后,可将悬浮液引入装备有基于电导率的调节装置的单元中。

[0051] 举例而言,悬浮液可以被引入到容器或单元中直至根据悬浮液电导率的测量所确定的液位。

[0052] 悬浮液可以另外或替代性地通过悬浮液吞吐量随着悬浮液电导率的变化来调节的通道。

[0053] 在此方面中,“通道”可指输送的受限区域,以及在无任何限制限定情况下的输送,亦即在过程的一个通道之后。

[0054] 应了解可使用以上提及的本发明的实施方案且预期其以彼此组合的形式使用。

[0055] 鉴于至少一种如上所述聚乙烯亚胺的用途的优势,本发明的另一方面涉及提高水性悬浮液的 pH 值的方法,该水性悬浮液含有 25 体积%至 62 体积%的至少一种含碳酸钙材料且具有在 8.5 与 11 之间的范围内的 pH 值,其中该方法包括以一定量添加至少一种聚乙烯亚胺至该悬浮液中的步骤,以使得悬浮液的 pH 值提高至少 0.3 个 pH 单位,优选至少 0.5 或至少 0.7 个 pH 单位且同时由添加至少一种聚乙烯亚胺造成的悬浮液电导率变化不超过每 pH 单位 100 μ S/cm,优选不超过每 pH 单位 50 μ S/cm 且非常优选不超过每 pH 单位 20 μ S/cm。

[0056] 根据本发明的另一实施方案,经由本发明方法或用途获得的悬浮液可用于油漆和/或纸张应用中。

[0057] 应了解上文对于本发明的至少一种聚乙烯亚胺的用途所描述的有利实施方案亦可用于本发明的方法中。换言之,如上所述的优选实施方案及此等实施方案的任何组合亦可用于本发明的方法中。

[0058] 本发明的范围及关注将基于以下实施例来更好地理解,该等实施例意欲说明本发明的某些实施方案且为非限制性的。

实施例

[0059] 测量方法:

[0060] 悬浮液 pH 值测量

[0061] 悬浮液的 pH 值在 25°C 下,使用 Mettler Toledo Seven Easy pH 计及 Mettler Toledo **InLab**[®] Expert Pro pH 电极来测量。

[0062] 首先使用在 20°C 下 pH 值为 4、7 及 10 的市售缓冲溶液(来自 Aldrich)对仪器进行三点校正(根据分段法)。

[0063] 报告的 pH 值为经由仪器检测的终点值(当测量信号与在最后 6 秒内的平均值相差小于 0.1mV 时,则为终点)。

[0064] 悬浮液电导率测量

[0065] 在 25°C 下,在使用 pendraulik 齿盘搅拌器在 1500rpm 下搅拌此悬浮液之后即刻使

用装备有相应的 Mettler Toledo 电导率扩充单元及 Mettler Toledo InLab[®] 730 电导率探针的 Mettler Toledo Seven Multi 仪表测量悬浮液的电导率。

[0066] 首先使用来自 Mettler Toledo 的市售电导率校正溶液在相关电导率范围内校正仪器。经由线性校正方式自动校正温度对电导率的影响。

[0067] 在 20°C 的参考温度下报告测量的电导率。报告的电导率值为经由仪器检测的终点值(当测量的电导率与在最后 6 秒内的平均值相差小于 0.4% 时,则为终点)。

[0068] 微粒材料的粒度分布(直径 $<X$ 的粒子质量 %) 及重量中位粒径(d_{50})

[0069] 微粒材料的重量中位粒径及粒径质量分布经由沉降法(亦即分析在重力场中的沉降行为)来测定。以 Sedigraph[™] 5100 进行测量。

[0070] 该方法及仪器为熟练技术人员所知且常用于测定填料及颜料的粒度。在 0.1wt% $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的水溶液中进行该测量。使用高速搅拌器及超音波分散样品。

[0071] 粘度测量

[0072] 在搅拌 1 分钟之后,通过使用 RVT 型 Brookfield[™] 粘度计,在室温下及以适当的盘式转子 2、3 或 4,在 100rpm 的旋转速度(每分钟转数)下,在室温下测量布氏粘度。

[0073] 材料在悬浮液中的固体体积含量(体积%)

[0074] 通过固体材料体积除以水性悬浮液的总体积来测定固体体积含量。

[0075] 通过称重由蒸发悬浮液的水相及在 120°C 下干燥所得材料至恒定重量获得的固体材料及将此重量值除以固体材料的比重从而转化为体积值来测定固体材料的体积。

[0076] 为了计算以上固体体积含量,利用基本上仅由碳酸钙组成的材料的下文实施例使用 2.7g/mL 的比重值,基于 Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press ;第 60 版)中针对天然方解石所列的比重值。

[0077] 材料在悬浮液中的固体重量含量(wt%)

[0078] 通过固体材料重量除以水性悬浮液的总重量来测定固体重量含量。

[0079] 通过称重由蒸发悬浮液的水相及干燥所得材料至恒定重量获得的固体材料来测定固体材料的重量。

[0080] 每升悬浮液水相中以毫克计的添加剂的添加量

[0081] 为了估计每升悬浮液水相中的添加剂的量,首先从悬浮液的总体积中减去固相的体积(参见上述固体体积含测量定)来测定水相的体积,以升(l)计。

[0082] 在下表 1 中提及且表征在以下测试中使用的 PEI :

[0083]

名称	CAS 编号	式/Mw	沸点
PEI 5000 (Lupasol® G100) (支链) [2]	9002-98-6	5000 g/mol	>> 200°C
Lupasol® 800 (支链) [2]	9002-98-6	800 g/mol	>> 200°C
PEI Mw 1200 g/mol (支链) [3]	9002-98-6	1200 g/mol	>> 200°C
三亚乙基四胺 [1]	112-24-3	H (NHCH ₂ CH ₂) ₃ NH ₂ 146 g/mol	大约 270-300°C
五亚乙基六胺 [1]	4067-16-7	H (NHCH ₂ CH ₂) ₅ NH ₂ 232 g/mol	大约 220-290°C (在 20 毫巴下)
四亚乙基五胺 [1]	112-57-2	H (NHCH ₂ CH ₂) ₄ NH ₂ 189 g/mol	大约 190-240°C (在 20 毫巴下)

[0084] [1] 根据技术数据表单 LANXESS Distribution GmbH

[0085] [2] 根据技术数据表单 BASF

[0086] [3] 根据技术数据表单 Sigma-Aldrich

[0087] 实施例 1

[0088] 此实施例使用源于挪威的天然碳酸钙,其通过以下方式获得:首先自发干磨 10 至 300mm 碳酸钙岩石至对应于 d_{50} 在 42 至 48 μm 之间的细度,且随后在 1.4 升立式 atritor 研磨机中(Dynomill 1.4L, Bachofen, 瑞士,使用 2.7kg0.7-1.5mm 的 $\text{ZrO}_2/\text{ZrSiO}_4$ 珠粒)中在 77.5wt% 的固体重量含量下在添加有以固体材料的当量干重计 0.65wt% 的经钠和镁中和的聚丙烯酸盐($M_w=6000\text{g/mol}$, $M_n=2300\text{g/mol}$) 的水中湿磨此干磨过的产物,且使其再循环通过研磨机直至 90wt% 的粒子具有 <2 微米的直径,65wt% 的粒子具有 <1 微米的直径,15wt% 的粒子具有 <0.2 微米的直径,且达到约 0.8 微米的 d_{50} 。

[0089] 随后将所得悬浮液稀释至 56.9 体积%的固体体积含量。

[0090] 将 0.4kg 此悬浮液引入直径为 8cm 的 1 升烧杯中。将 pendraulik 齿盘搅拌器引入烧杯中,使得该搅拌器的盘位于烧杯底部上方约 1cm 处。下表中报告测量的初始悬浮液电导率及 pH 值。

[0091] 在 5000rpm 下搅拌,经 1 分钟时间以指示量添加在下表中所述的各测试中指示的添加剂类型(呈水溶液形式)(PA= 先前技术的添加剂,IN= 本发明的添加剂)至浆料中。完成添加之后,再搅拌浆料 5 分钟,之后测量悬浮液 pH 值及电导率。

[0092]

测试		悬浮液固体 体积含量 (体积%)	初始悬浮液电 导率 (+/-10 μ S/cm) /pH 值 (+/-0.1)	添加剂类型 (呈溶液形 式) /溶液浓度	添加剂添 加量(mg/L 水相)	添加添加剂之后 的电导率 (+/-10 μ S/cm) /pH 值 (+/-0.1)	Δ 电 导率
1	PA	56.9	1024/8.8	KOH/30%	3565	1767/12.9	+743
2	IN	56.9	1029/9.0	PEI Mw 5000 (Lupasol® G100)	3411	929/10.22	-82
3	IN	56.9	1101/8.7	PEI Mw 1200 g/mol	3546	1062/9.2	-87
4	IN	56.9	1177/8.3	PEI 800	3546	1078/10.4	-61
5	IN	56.9	1065/8.0	五亚乙基六胺	3387	910/10.0	-78
6	IN	56.9	1065/8.0	四亚乙基五胺	3387	946/10.3	-52
7	IN	56.9	1065/8.0	三亚乙基四胺	3387	960/10.2	-48

[0093] - 表 2-

[0094] 初始悬浮液的 pH 值、电导率及粘度的差异是由于悬浮液的老化效应所致。

[0095] 下表中给出以不同量添加的添加剂的其他详细实验结果。

[0096]

测试	添加剂添加量 (mg/L 水相)	在 23°C \pm 2°C 下的布氏粘度 [mPas]	在 23°C \pm 2°C 下 的 pH 值	在 23°C \pm 2°C 下 的电导率
2	0	468	9	1029
	567	455	9.31	1004
	1138	473	9.34	985
	1706	498	9.44	970
	2273	620	9.84	950
	2840	944	10.11	932
	3411	1240	10.22	929

[0097] - 表 3-

[0098] 上表的结果显示,本发明的目标及优势(尤其是稳定的电导率)是通过使用本发明的 PEI 实现的。