



(51) МПК

C09C 1/02 (2006.01)*C09C* 3/10 (2006.01)*C08K* 3/26 (2006.01)*D21H* 17/67 (2006.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2012136442/05, 24.01.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.01.2011

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:

27.01.2010 EP 10151846.2;

03.02.2010 US 61/337,377

(43) Дата публикации заявки: 10.03.2014 Бюл. № 7

(45) Опубликовано: 10.06.2014 Бюл. № 16

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: VANERЕК А., *Filler retention in papermaking by polymeric and microparticulate retention and systems*, McGill University, November 2004, Chapter 2, p. 24-44; . SUTY S., LUZAKOVA V., *Role of surface charge in deposition of filler particles onto pulp fibers*, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1998, vol. 139, p. 271 - 278. RU 2246510 C2, 20.02.2005; . US 4106949 A, 15.08.1978

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 27.08.2012

(86) Заявка РСТ:
EP 2011/050925 (24.01.2011)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2011/092145 (04.08.2011)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, строение 3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

БУРИ Маттиас (СН),

РЕНЧ Самуэль (СН),

ГЕЙН Патрик А. К. (СН)

(73) Патентообладатель(и):

ОМИА Интернэшнл АГ (СН)

(54) ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОВ КАК ДОБАВКИ В ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ МАТЕРИАЛОВ, ВКЛЮЧАЮЩИХ КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в лакокрасочной промышленности, в производстве бумаги. По меньшей мере один полиэтиленимин может быть добавлен к водной суспензии, имеющей рН между 8,5 и 11 и содержащей по

меньшей мере один материал, включающий карбонат кальция, в количестве от 25 до 62% об. в расчете на общий объем суспензии, для повышения рН суспензии по меньшей мере на 0,3 единицы рН. При этом изменение проводимости

суспензии составляет не более чем 100 мкС/см на единицу рН. Полиэтиленимин добавляют к указанной суспензии в количестве от 500 до 15000 мг на литр водной фазы указанной суспензии.

Изобретение позволяет повысить стабильность электропроводимости суспензии карбоната кальция. 3 н. и 20 з.п. ф-лы, 3 табл., 1 пр.

RU 2519459 C2

RU 2519459 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C09C 1/02 (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01)
C08K 3/26 (2006.01)
D21H 17/67 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2012136442/05, 24.01.2011

(24) Effective date for property rights:
24.01.2011

Priority:

(30) Convention priority:
27.01.2010 EP 10151846.2;
03.02.2010 US 61/337,377

(43) Application published: 10.03.2014 Bull. № 7

(45) Date of publication: 10.06.2014 Bull. № 16

(85) Commencement of national phase: 27.08.2012

(86) PCT application:
EP 2011/050925 (24.01.2011)

(87) PCT publication:
WO 2011/092145 (04.08.2011)

Mail address:

129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, stroenie 3,
OOO "Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"

(72) Inventor(s):

BURI Mattias (CH),
RENCh Samuehl' (CH),
GEJN Patrik A. K. (CH)

(73) Proprietor(s):

OMIA Internehshnl AG (CH)

(54) **APPLICATION OF POLYETHYLENE IMINES AS ADDITIVE IN WATER SUSPENSIONS OF MATERIALS, INCLUDING CALCIUM CARBONATE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: polyethylene imine can be added to water suspension, which has pH between 8.5 and 11 and contains at least one material, including calcium carbonate, in amount from 25 to 62 vol% counted per the total volume of suspension, to increase suspension pH by at least 0.3 pH units. Change of suspension conductivity constitutes not more than 100 mcS/cm per pH

unit. Polyethylene imine is added to said suspension in amount from 500 to 15000 mg per litre of water phase of said composition.

EFFECT: invention makes it possible to increase stability of electric conductivity of calcium carbonate suspension.

23 cl, 3 tbl, 1 ex

C 2
2 5 1 9 4 5 9
R U

R U
2 5 1 9 4 5 9
C 2

Настоящее изобретение относится к технической области водных суспензий материалов, включающих карбонат кальция, и добавляемых в них добавок.

При приготовлении водных суспензий материалов, включающих карбонат кальция, специалисту часто требуется выбрать и ввести добавки для того, чтобы регулировать одну или несколько характеристик этой суспензии.

При выборе такой добавки специалист должен иметь в виду, что эта добавка должна оставаться рентабельной и не должна приводить впоследствии к нежелательным взаимодействиям или эффектам во время транспортировки, переработки и применения этой суспензии.

В числе соображений, к которым редко обращается специалист, но которые заявитель полагал важными, имеется выбор добавки, которая не вызывает значительного изменения, а именно повышения электропроводности суспензии материала, содержащего карбонат кальция.

Действительно, может быть выгодно регулировать аспекты обработки и транспортировки такой суспензии, основываясь на измерениях электропроводности суспензии.

Например, скорость потока такой суспензии через определенный проход или агрегат может регулироваться в соответствии с выполненными измерениями проводимости этой суспензии. В публикации, озаглавленной "A Conductance Based Solids Concentration Sensor for Large Diameter Slurry Pipelines" Klausner F. et al. (J. Fluid Eng./Volume 122/Issue 4/Technical Papers), описано инструментальное измерение концентрации твердых веществ во взвеси, проходящей через трубопроводы заданного диаметра, на основании измерений проводимости. Основываясь на этих измерениях проводимости, можно получить графическое изображение, показывающее вариации концентрации взвеси от верха до низа трубопровода, а также усредненную по площади динамику изменения концентрации.

Подобным образом можно управлять степенью заполнения контейнера путем детектирования проводимости на заданной высоте по длине стенки контейнера.

Однако для того, чтобы использовать такие системы регулирования, основанные на измерении электропроводности, и получить выгоду от таких систем, специалист оказывается перед сложной проблемой выбора добавок, должных выполнять одну или несколько функций, которые не вызывают параллельно значительных вариаций величины электропроводности.

Среди функций добавок, используемых в суспензиях материала, включающего карбонат кальция, есть корректировка рН суспензии, будь то подкислением, нейтрализацией или защелачиванием этой суспензии.

Подщелачивание суспензии особенно требуется для того, чтобы соответствовать рН среды применения, в которую вводится суспензия, или при приготовлении для добавления чувствительных к рН добавок. Стадия повышения рН может также служить для дезинфекции или поддержки дезинфекции суспензии. Корректировка рН может быть необходимой для того, чтобы избежать нежелательного растворения карбоната кальция при контакте с кислотной средой при переработке.

Такие корректирующие рН добавки, используемые в водных суспензиях материалов, включающих карбонат кальция, доступны специалистам и многочисленны.

Первой группой добавок, которые могут быть использованы для повышения рН водных суспензий материалов, включающих кальций, являются гидроксидсодержащие добавки, в особенности гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов.

Например, US 6991705 относится к повышению щелочности суспензии пульпы,

которая может включать карбонат кальция, комбинацией подачи гидроксида щелочного металла, такого как гидроксид натрия, и подачи диоксида углерода.

5 Гидроксид калия, гидроксид магния и гидроксид аммония являются другими такими добавками, используемыми для регулирования pH суспензии ОКК в интервале от 10 до 13, как упомянуто в EP 1 795 502.

Второй группой добавок, которые могут быть использованы для повышения pH водных суспензий материалов, включающих карбонат кальция, являются добавки, которые не содержат гидроксид-ионов, но генерируют такие ионы при реакции с водой.

10 Такими добавками могут быть соли, такие как натриевые соли слабых кислот. Примеры добавок этого типа могут включать ацетат натрия, бикарбонат натрия, карбонат калия и щелочные фосфаты (такие как триполифосфаты, ортофосфаты натрия и/или калия).

Следующей возможностью является применение добавок на основе азота, включающих, например, аммиак, амины и амиды, для того чтобы повысить pH суспензий 15 материалов, включающих карбонат кальция. А именно они могут включать первичные, вторичные и/или третичные амины. Алканолламины, используемые для повышения pH суспензии, включают, например, моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА) и метиламиноэтанол (МАЭ).

20 Все вышеприведенные добавки повышают pH водной суспензии согласно общему механизму, который заключается в доставке в суспензию или создании в суспензии вследствие реакции с водой гидроксид-ионов.

Из литературы известно, что повышение концентрации гидроксидных ионов в щелочных условиях приводит параллельно к повышению проводимости ("Analitikum", 5th Edition, 1981, VEB Deutsche Verlag for Grundstoffindustrie, Leipzig, page 185-186, 25 относящиеся к "Konduktometrische Titration").

Получив вышеприведенные общеизвестные знания, документированные в литературе, вместе с подтверждающими свидетельствами того, что щелочные и щелочноземельные гидроксиды, а также амины, такие как триэтаноламин, вызывают значительное 30 повышение проводимости параллельно с повышением pH водной суспензии материалов, включающих карбонат кальция, как показано здесь ниже в разделе "Примеры", специалист не мог бы ожидать, что конкретный регулирующий pH агент, который повышает pH суспензии согласно такому же механизму, как эти добавки, т.е. в результате ввода гидроксидных ионов в суспензию, будет вызывать лишь минимальное увеличение проводимости.

35 Поэтому было полностью неожиданным и противоречащим ожиданиям, основывающимся на обычных добавках, использовавшихся для повышения pH, что заявитель установил, что полиэтиленимины (ПЭИ) могут быть использованы в качестве добавки в водной суспензии, имеющей pH между 8,5 и 11 и содержащей от 25 до 62% 40 об. по меньшей мере одного материала, включающего карбонат кальция, для того чтобы повысить pH суспензии по меньшей мере на 0,3 единицы pH, сохраняя в то же время проводимость суспензии в пределах 100 мкС/см на единицу pH.

Поэтому первый аспект настоящего изобретения относится к применению по меньшей мере одного полиэтиленимина в качестве добавки в водную суспензию, содержащую от 25 до 62% об. в расчете на общий объем суспензии по меньшей мере одного 45 включающего карбонат кальция вещества и имеющую pH между 8,5 и 11, для повышения pH суспензии по меньшей мере на 0,3 единицы pH, при котором изменение проводимости суспензии составляет не более, чем 100 мкС/см на единицу pH.

"Проводимость" согласно настоящему описанию будет означать электропроводность

водной суспензии материала, включающего карбонат кальция, при измерении согласно методу измерения, определенному здесь ниже в разделе "Примеры".

Для целей настоящего изобретения pH должен быть измерен согласно методу измерения, определенному здесь ниже в разделе "Примеры".

5 Объемный процент (% об.) твердого вещества в суспензии определяют согласно методу, определенному здесь ниже в разделе "Примеры".

"Полиэтиленимин" (ПЭИ) в значении настоящего изобретения включает фрагменты общей формулы $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n - \text{с n}$, имеющим значения от 2 до 10000. Должно быть понятно, что, если здесь далее не указано иное, термин "полиэтиленимин" или "ПЭИ",
10 как он использован здесь, включает полиэтиленимины как таковые, а также модифицированные полиэтиленимины и смеси модифицированных и немодифицированных веществ. Полиэтиленимины (ПЭИ) согласно настоящему изобретению могут быть гомополимерными полиэтилениминами, которые могут быть определены соотношением первичных, вторичных и третичных аминных
15 функциональных групп.

В предпочтительном осуществлении указанную по меньшей мере одну добавку полиэтиленимина добавляют к суспензии как раствор на водной основе к включающему карбонат кальция веществу.

В другом предпочтительном осуществлении указанный по меньшей мере один
20 полиэтиленимин выбирают из группы разветвленных полиэтилениминов, линейных полиэтилениминов и их смесей. Предпочтительно соотношение первичных, вторичных и третичных аминных функциональных групп в разветвленных полиэтиленимилах по изобретению находится в интервале от 1:0,86:0,42 до 1:1,20:0,76 до возможной модификации разветвленных полиэтилениминов по изобретению.

25 Согласно одному предпочтительному осуществлению настоящего изобретения по меньшей мере один полиэтиленимин выбирают из группы модифицированных и немодифицированных полиэтилениминов.

Полиэтиленимины включают для целей настоящего изобретения гомополимеры этиленимина (азиридина) или его гомологи с более высоким молекулярным весом, а
30 также графт-полимеры полиамидаминов или поливиниламинов с этиленимином или его гомологами с более высоким молекулярным весом. Полиэтиленимины могут быть сшитыми или несшитыми, кватернизованными и/или модифицированными реакцией с алкиленоксидами, диалкил- или алкиленкарбонатами карбоновых кислот C1-C8. Полиэтиленимины по изобретению могут быть модифицированы реакцией с
35 алкиленоксидами, такими как этиленоксид, пропиленоксид или бутиленоксид, диалкилкарбонатами, такими как диметилкарбонат и диэтилкарбонат, алкиленкарбонатами, такими как этиленкарбонат или пропиленкарбонат, или карбоновыми кислотами C1-C8. Модифицированные ПЭИ согласно настоящему изобретению включают алкоксилированные полиэтиленимины. Алкоксилированные
40 полиэтиленимины (АПЭИ) хорошо известны в практике и включают пропоксилированные полиэтиленимины (ППЭИ) и этоксилированные полиэтиленимины (ЭПЭИ). Современные способы изготовления АПЭИ-продуктов исходят из композиции, включающей полиэтиленимины (ПЭИ). Следующие предпочтительные модифицированные полиэтиленимины могут быть получены реакцией
45 немодифицированных ПЭИ с одной или несколькими из жирных кислот C1-C28, предпочтительно с одной или несколькими из жирных кислот C6-C18, и особо предпочтительно с одной или несколькими из жирных кислот C10-C14, подобных, например, жирной кислоте кокосового ореха. Один способ изготовления композиции,

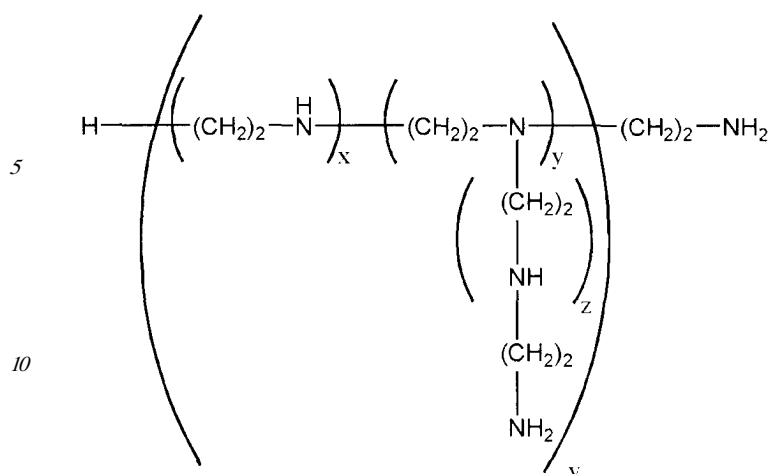
включающей ПЭИ, основан на реакции этилендиамин (ЭДА) и этиленимина (ЭИ) при кислотном катализе в растворителях, таких как вода. Примером известных ЭИ является азидирин. Полученные в результате в композиции полиэтиленимины имеют первичные, вторичные и третичные аминные функциональные группы, которые доступны для дальнейших химических превращений, например, алкоксилирования алкиленоксидами, такими как этиленоксид, для образования АПЭИ. ПЭИ согласно настоящему изобретению могут быть также приготовлены из ди- или полиамина, такого как этилендиамин (ЭДА), этиленимина (ЭИ), такого как азидирин, воды и кислотного катализатора. Кислотные катализаторы, такие как серная кислота, угольная кислота и любые низшие карбоново-кислотные катализаторы, могут быть использованы для получения композиции, включающей ПЭИ. ПЭИ в композиции доступны в широком интервале молекулярных весов. Первичные, вторичные и третичные аминные функциональные группы ПЭИ доступны для дальнейшего алкоксилирования алкиленоксидами, такими как этиленоксид или пропиленоксид, для получения АПЭИ-продуктов, таких как этоксилированные полиэтиленимиды (ЭПЭИ), пропоксилированные полиэтиленимины (ППЭИ) соответственно. И модифицированные, и немодифицированные ПЭИ хорошо известны в технике и доступны на рынке.

Согласно предпочтительному осуществлению настоящего изобретения по меньшей мере один полиэтиленимин модифицируют и предпочтительно модифицируют карбоксильнокислотной группой, более предпочтительно одной или несколькими жирными кислотами C1-C28, одной или несколькими жирными кислотами C6-C18 или одной или несколькими жирными кислотами C10-C14, и/или модифицируют алкоксилированием, предпочтительно этоксилированием, более предпочтительно этоксилированием 10-50 этиленоксидными группами.

В предпочтительном осуществлении настоящего изобретения по меньшей мере один полиэтиленимин имеет молекулярный вес в интервале от 100 г/моль до 10000 г/моль. "Молекулярный вес" линейных полиэтилениминов может быть напрямую рассчитан по соответствующей химической формуле. "Молекулярным весом" разветвленных полиэтилениминов в контексте настоящего изобретения является массовый средний молекулярный вес, который измерен методами рассеяния света (РС).

В другом предпочтительном осуществлении настоящего изобретения по меньшей мере один полиэтиленимин выбирают из группы линейных полиэтилениминов, имеющих молекулярный вес от 100 до 700 г/моль и предпочтительно от 146 до 232 г/моль, и предпочтительно выбирают из триэтилентетрамина, пентаэтиленгексамина и тетраэтиленпентамина. Линейный полиэтиленимин может быть определен общей формулой $H-[NH-CH_2-CH_2-]_n-NH_2$, где n предпочтительно является целым числом, таким как 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 или 10.

Согласно еще одному предпочтительному осуществлению настоящего изобретения по меньшей мере один полиэтиленимин выбирают из группы разветвленных полиэтилениминов, имеющих массовый средний молекулярный вес от 500 до 8000 г/моль и предпочтительно от 800 до 1200 г/моль. В контексте настоящего изобретения термин "разветвленный полиэтиленимин" охватывает также "сферические полиэтиленимины". Разветвленный полиэтиленимин может иметь следующую общую формулу:



15 В предпочтительном осуществлении указанная суспензия имеет проводимость между 700 и 2000 мкС/см и предпочтительно между 800 и 1300 мкС/см перед добавлением указанного по меньшей мере одного полиэтиленимина.

20 В другом предпочтительном осуществлении после добавления указанного по меньшей мере одного полиэтиленимина проводимость суспензии изменяется не более чем на 70 мкС/см на единицу рН, предпочтительно не более чем на 50 мкС/см на единицу рН, и изменением предпочтительно является снижение проводимости.

В другом предпочтительном осуществлении после добавления указанного по меньшей мере одного полиэтиленимина проводимость суспензии не меняется более чем на 10%, предпочтительно не меняется более чем на 6%, и более предпочтительно не меняется более чем на 3%.

25 В другом предпочтительном осуществлении перед добавлением указанного по меньшей мере одного полиэтиленимина указанная суспензия имеет рН между 9 и 10,3.

В другом предпочтительном осуществлении указанный полиэтиленимин добавляют к указанной суспензии в таком количестве, чтобы повысить рН суспензии по меньшей мере на 0,4 единицы рН.

30 Когда рН суспензии перед добавлением указанного по меньшей мере одного полиэтиленимина имеет значение между 8,5 и 9, указанный по меньшей мере один полиэтиленимин добавляют к указанной суспензии в таком количестве, чтобы увеличить рН суспензии по меньшей мере на 1,0 единицу рН. В случае, когда рН суспензии перед добавлением указанного по меньшей мере одного полиэтиленимина имеет значение между 9 и 10, указанный по меньшей мере один полиэтиленимин добавляют к указанной суспензии в таком количестве, чтобы увеличить рН суспензии по меньшей мере на 0,7 единицы рН.

40 Перед добавлением указанного по меньшей мере одного полиэтиленимина указанная суспензия имеет температуру между 5 и 100°C, предпочтительно между 35 и 85°C, и более предпочтительно между 45 и 75°C.

В предпочтительном осуществлении указанный по меньшей мере один полиэтиленимин добавляют к указанной суспензии в количестве от 1000 до 5000 мг, и более предпочтительно от 1300 до 4000 мг на литр водной фазы указанной суспензии.

45 Что касается указанного материала, включающего карбонат кальция в суспензии, то этот материал предпочтительно включает по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 80% и более предпочтительно по меньшей мере 98% масс. карбоната кальция относительно общей массы указанного материала, включающего карбонат кальция.

Карбонат кальция в указанном материале, включающем карбонат кальция может быть осажденным карбонатом кальция (ОКК), природным молотым карбонатом кальция (ПМКК), карбонатом кальция с подвергнутой реакции поверхностью (РПКК) или их смесью.

5 Карбонат кальция с подвергнутой реакции поверхностью, как понятно, относится к продуктам, полученным в результате реакции карбоната кальция с кислотой и диоксидом углерода, причем указанный диоксид углерода образуется *in situ* при обработке кислотой и/или вводится извне, и природный карбонат кальция с подвергнутой реакции поверхностью готовят в виде водной суспензии, имеющей рН
10 больше 6,0, измеренный при 20°C. Такие продукты описаны, среди других документов, в WO 00/39222, WO 2004/083316 и EP 2 070 991, причем содержание этих документов включено в настоящую заявку.

В предпочтительном осуществлении указанная суспензия включает от 45 до 60% об., предпочтительно от 48 до 58% об., и наиболее предпочтительно от 49 до 57% об.
15 указанного материала, включающего карбонат кальция, в расчете на общий объем указанной суспензии.

В другом предпочтительном осуществлении по меньшей мере один полиэтиленимин добавляют к указанной суспензии до, во время или после, предпочтительно после, стадии размола указанного материала, включающего карбонат кальция.

20 Может быть также выгодно, чтобы по меньшей мере один полиэтиленимин был добавлен к сухой форме указанного материала, включающего карбонат кальция и предпочтительно к тому же подвергнут сухому измельчению перед образованием указанной суспензии материала, включающего карбонат кальция.

После добавления по меньшей мере одного полиэтиленимина к указанной суспензии
25 суспензию вводят в агрегат, оборудованный устройством регулирования на основе проводимости.

Например, суспензия может быть введена в контейнер или агрегат вплоть до уровня, определенного анализом суспензии.

Дополнительно или альтернативно суспензия может быть пропущена через проход,
30 имеющий пропускную способность по суспензии, регулируемую как функция проводимости.

В этом отношении "проход" может относиться к области ограниченной пропускной способности, а также к пропускной способности без какого-либо определения ограничения, например, после одного прохода через процесс.

35 Должно быть понятно, что вышеупомянутые осуществления изобретения могут быть использованы и предполагаются быть использованными в сочетаниях друг с другом.

Ввиду преимуществ применения по меньшей мере одного полиэтиленимина, описанных выше, следующий аспект настоящего изобретения относится к
40 предложенному способу повышения рН водной суспензии, содержащей от 25 до 62% об. по меньшей мере одного материала, включающего карбонат кальция, и имеющей рН в интервале между 8,5 и 11, где способ включает стадию добавления к суспензии по меньшей мере одного полиэтиленимина в таком количестве, чтобы рН суспензии повысился по меньшей мере на 0,3 единицы рН, и в то же время проводимость суспензии
45 изменилась не более чем на 100 мкС/см на единицу рН, предпочтительно не более чем на 50 мкС/см на единицу рН, и наиболее предпочтительно не более чем на 20 мкС/см на единицу рН.

Согласно другому осуществлению настоящего изобретения суспензии, полученные

способом по изобретению, или применением по изобретению могут быть использованы в применениях к краске и/или бумаге.

5 Должно быть понятно, что предпочтительные осуществления, описанные выше по отношению к применению по изобретению по меньшей мере одного полиэтиленimina, могут быть также использованы для способа по изобретению. Другими словами, предпочтительные осуществления и любые комбинации этих осуществлений могут также быть использованы в способе по изобретению.

10 Объем и выгода изобретения будут лучше понятны на основании следующих примеров, которые предназначены для иллюстрации определенных осуществлений изобретения и не являются ограничительными.

ПРИМЕРЫ

Способы измерений

Измерение pH суспензии

15 Величины pH суспензии измеряли при 25°C, используя pH-метр Mettler Toledo Seven Easy pH-meter и электрод Mettler Toledo InLab® Expert Pro pH electrode.

Вначале делали калибровку прибора по трем точкам (согласно методу сегментов), используя имеющиеся в продаже буферные растворы, имеющие величины pH 4,7 и 10 (от Aldrich) при 20°C.

20 Приведенные значения pH являются значениями конечных точек, детектированных прибором (конечная точка фиксируется, когда измеренный сигнал отличается менее чем на 0,1 мВ от среднего за последние 6 секунд).

Измерение проводимости суспензии

25 Проводимость суспензии измеряли при 25°C, используя прибор Mettler Toledo Seven Multi, оборудованный соответствующими ячейкой измерения электропроводности Mettler Toledo и датчиком проводимости Mettler Toledo InLab® 730, непосредственно после перемешивания этой суспензии при 1500 об/мин с использованием дисковой зубчатой мешалки Pendraulik.

30 Вначале прибор калибровали в значимом интервале проводимости, используя имеющиеся в продаже растворы для калибровки проводимости от Mettler Toledo. Влияние температуры на проводимость автоматически корректировалось способом линейной коррекции.

Измеренные проводимости приведены для стандартной температуры 20°C. Приведенные значения проводимости являются значениями конечных точек, детектированных прибором (конечная точка фиксируется, когда измеренная 35 проводимость отличается менее чем на 0,4% от средней за последние 6 секунд).

Распределение размера частиц (% масс. частиц с диаметром $\leq X$) и массовый медианный диаметр зерна (d_{50}) дисперсного материала

40 Массовый медианный диаметр зерна и массовое распределение диаметров зерна дисперсного материала определяли методом седиментации, т.е. анализом седиментационного поведения в гравиметрическом поле. Измерения проводили на приборе Sedigraph™ 5100.

Способ и прибор известны специалистам и обычно используются для определения размера зерна наполнителей и пигментов. Измерение проводили в водном растворе 0,1% масс. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_3$. Образцы диспергировали, используя высокоскоростную мешалку 45 и ультразвук.

Измерение вязкости

Вязкость по Брукфилду измеряли после 1 минуты перемешивания с использованием модели RVT вискозиметра Brookfield™ при комнатной температуре и скорости вращения

100 об/мин с соответствующим дисковым шпинделем 2, 3 или 4.

Объем твердых веществ (% об.) материала в суспензии

Объем твердых веществ определяли делением объема твердого материала на общий объем водной суспензии.

5 Объем твердого материала определяли взвешиванием твердого материала, полученного выпариванием водной фазы суспензии и сушкой полученного вещества до постоянного веса при 120°C, и переводом этой величины веса в величину объема путем деления на удельный вес твердого вещества.

10 В примерах здесь ниже, где применялся материал, состоящий практически только из карбоната кальция, для целей вышеописанного расчета объема твердых веществ использовали значение удельного веса 2,7, основываясь на значении, приведенном для природного кальцита в Handbook of Chemistry and Physics (CRC Press; 60th edition).

Масса твердых веществ (% масс.) материала в суспензии

15 Массовое содержание твердых веществ определяли делением массы твердого вещества на суммарную массу водной суспензии.

Массу твердого вещества определяли взвешиванием твердого материала, полученного выпариванием водной фазы суспензии и сушкой полученного вещества до постоянного веса.

Добавляемое количество добавки в мг на литр водной фазы суспензии

20 Для того чтобы оценить количество добавки на литр водной фазы суспензии, сперва определяли объем в литрах водной фазы суспензии вычитанием объема твердой фазы (см. выше определение объема твердых веществ) из общего объема суспензии.

ПЭИ, использованные в следующих опытах, упомянуты и охарактеризованы в следующей таблице 1.

25

Таблица 1			
Название	Номер CAS	Формула/МВ	Температура кипения
ПЭИ 5000 (Lupasol® G100) (разветвленный) [2]	9002-98-6	5000 г/моль	>>200°C
Lupasol 800 (разветвленный) [2]	9002-98-6	800 г/моль	>>200°C
30 ПЭИ Мол.вес 1200 г/моль (разветвленный) [3]	9002-98-6	1200 г/моль	>>200°C
Триэтилентетрамин [1]	112-24-3	$N(NHCH_2CH_2)_3NH_2$ 146 г/моль	приблизительно 270-300°C
Пентаэтиленгексамин [1]	4067-16-7	$N(NHCH_2CH_2)_5NH_2$ 232 г/моль	приблизительно 220-290°C (при 20 мбар)
35 Тетраэтиленпентамин [1]	112-57-2	$N(NHCH_2CH_2)_4NH_2$ 189 г/моль	приблизительно 190-240°C (при 20 мбар)
[1] - согласно техническому паспорту LANXESS Distribution GmbH			
[2] - согласно техническому паспорту BASF			
[3] - согласно техническому паспорту Sigma Aldrich			

ПРИМЕР 1

40 В этом примере используют природный карбонат кальция норвежского происхождения, полученный вначале автогенно сухим измельчением 10-300 мм камней карбоната кальция до тонины помола, соответствующей d_{50} между 42 и 48 мкм, и последующим мокрым измельчением этого продукта сухого измельчения в воде, к которой добавляли 0,65% масс. в расчете на эквивалентную сухую массу материала

45 нейтрализованного натрием и магнием полиакрилата (массовый молекулярный вес 6000 г/моль, численный молекулярный вес 2300 г/моль), в 1,4 л вертикальной атриторной мельнице (Dynomill 1,4 L, Bachofen, Switzerland, с использованием 2,7 кг $ZrO_2/ZrSiO_4$ бусин размером 0,7-1,5 мм) при массовом содержании твердых веществ 77,5% масс., и

рециркуляции через мельницу до тех пор, чтобы 90% от массы частиц имели диаметр <2 мкм, 65% от массы частиц имели диаметр <1 мкм, 15% от массы частиц имели диаметр <0,2 мкм и был достигнут d_{50} приблизительно 0,8 мкм.

Полученную суспензию затем разбавляли до объемного содержания твердых веществ 56,9% об.

0,4 кг этой суспензии вводили в 1-литровый химический стакан, имевший диаметр 8 см. Мешалку с зубчатым диском Pendraulik вводили в стакан так, что диск мешалки располагался приблизительно на 1 см выше дна стакана. Замеренные проводимость и рН исходной суспензии приведены в таблице ниже.

При перемешивании при 5000 об/мин добавку (в форме водного раствора), тип которой указан для каждого опыта, описанного в таблице ниже (ПР = добавка согласно прототипу, ИЗ = добавка согласно изобретению), добавляли в указанном количестве к взвеси за период в одну минуту. После полного добавления взвесь перемешивали дополнительно в течение 5 минут, после чего измеряли рН и проводимость суспензии.

Опыт		Содержание твердых веществ в суспензии (% об.)	Начальная проводимость суспензии (± 10 мкС/см)/рН ($\pm 0,1$)	Тип добавки (в растворе)/Концентрация	Кол-во добавки (мг/л водной фазы)	Проводимость (± 10 мкС/см)/рН ($\pm 0,1$) после добавления добавки	Δ проводимости
1	ПР	56,9	1024/8,8	КОН/30%	3565	1767/12,9	+743
2	ИЗ	56,9	1029/9,0	ПЭИ МВ 5000 (Lupasol® G100)	3411	929/10,22	-82
3	ИЗ	56,9	1101/8,7	ПЭИ МВ 1200 г/моль	3546	1062/9,2	-87
4	ИЗ	56,9	1177/8,3	ПЭИ 800	3546	1078/10,4	-61
5	ИЗ	56,9	1065/8,0	Пентаэтиленгексамин	3387	910/10,0	-78
6	ИЗ	56,9	1065/8,0	Тетраэтиленпентамин	3387	946/10,3	-52
7	ИЗ	56,9	1065/8,0	Триэтилентетрамин	3387	960/10,2	-48

Различия в рН, проводимости и вязкости исходной суспензии обусловлены эффектами старения суспензии.

Дополнительные подробные результаты для различных количеств добавленных добавок приведены в таблице ниже.

Опыт	Количество добавки (мг/л водной фазы)	Вязкость по Брукфилду (мПа·с) при 23 \pm 2°С	рН при 23 \pm 2°С	Проводимость при 23 \pm 2°С
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

Результаты приведенной выше таблицы показывают, что цели и преимущества настоящего изобретения (в особенности стабильная проводимость) достигаются при использовании ПЭИ по изобретению.

Формула изобретения

1. Применение по меньшей мере одного полиэтиленimina в качестве добавки в водную суспензию, содержащую от 25 до 62% об. в расчете на общий объем суспензии

по меньшей мере одного материала, включающего карбонат кальция, и имеющую рН между 8,5 и 11, для повышения рН суспензии по меньшей мере на 0,3 единицы рН, при котором изменение проводимости суспензии составляет не более чем 100 мкС/см на единицу рН, где по меньшей мере один полиэтиленимин добавляют к указанной суспензии в количестве от 500 до 15000 мг на литр водной фазы указанной суспензии.

2. Применение по п.1, отличающееся тем, что указанную по меньшей мере одну добавку полиэтиленимина добавляют к суспензии как раствор на водной основе к материалу, включающему карбонат кальция.

3. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что по меньшей мере один полиэтиленимин выбирают из группы разветвленных полиэтилениминов, линейных полиэтилениминов и их смесей.

4. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что по меньшей мере один полиэтиленимин выбирают из группы модифицированных и немодифицированных полиэтилениминов и их смесей.

5. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что по меньшей мере один полиэтиленимин имеет молекулярный вес в интервале от 100 г/моль до 10000 г/моль.

6. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что по меньшей мере один полиэтиленимин выбирают из группы линейных полиэтилениминов, имеющих молекулярный вес от 100 до 700 г/моль и предпочтительно от 146 до 232 г/моль, и предпочтительно выбирают из триэтилентетрамина, пентаэтиленгексамина и тетраэтиленпентамина.

7. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что по меньшей мере один полиэтиленимин выбирают из группы разветвленных полиэтилениминов, имеющих молекулярный вес от 500 до 8000 г/моль и предпочтительно от 800 до 1200 г/моль, где отношение первичных, вторичных и третичных аминных функциональных групп в разветвленном полиэтиленимине предпочтительно находится в интервале от 1:0,86:0,42 до 1:1,20:0,76 до возможной модификации разветвленных полиэтилениминов по изобретению.

8. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что по меньшей мере один полиэтиленимин модифицируют и предпочтительно модифицируют карбоксильной кислотной группой, более предпочтительно одной или несколькими жирными кислотами C1-C28, одной или несколькими жирными кислотами C6-C18 или одной или несколькими жирными кислотами C10-C14, и/или модифицируют алкоксилированием, предпочтительно этоксилированием, более предпочтительно этоксилированием 10-50 этиленоксидными группами.

9. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что указанная суспензия имеет проводимость между 700 и 2000 мкС/см и предпочтительно между 800 и 1300 мкС/см перед добавлением указанного по меньшей мере одного полиэтиленимина.

10. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что после добавления указанного по меньшей мере одного полиэтиленимина проводимость суспензии изменяется не более чем на 70 мкС/см на единицу рН, предпочтительно не более чем на 50 мкС/см на единицу рН, и изменением предпочтительно является снижение проводимости.

11. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что после добавления указанного по меньшей мере одного полиэтиленимина проводимость суспензии не меняется более чем на 10%, предпочтительно не меняется более чем на 6% и более предпочтительно не меняется более чем на 3%.

12. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что перед добавлением

указанного по меньшей мере одного полиэтиленimina указанная суспензия имеет рН между 9 и 10,3.

13. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что указанный полиэтиленимин добавляют к указанной суспензии в таком количестве, чтобы повысить рН суспензии по меньшей мере на 0,4 единицы рН.

14. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что в случае, когда рН суспензии перед добавлением указанного по меньшей мере одного полиэтиленimina имеет значение между 8,5 и 9, указанный по меньшей мере один полиэтиленимин добавляют к указанной суспензии в таком количестве, чтобы увеличить рН суспензии по меньшей мере на 1,0 единицу рН, а в случае, когда рН суспензии перед добавлением указанного по меньшей мере одного полиэтиленimina имеет значение между 9 и 10, указанный по меньшей мере один полиэтиленимин добавляют к указанной суспензии в таком количестве, чтобы увеличить рН суспензии по меньшей мере на 0,7 единицы рН.

15. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что перед добавлением указанного по меньшей мере одного полиэтиленimina указанная суспензия имеет температуру между 5 и 100°C, предпочтительно между 35 и 85°C и более предпочтительно между 45 и 75°C.

16. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что указанный по меньшей мере один полиэтиленимин добавляют к указанной суспензии в количестве от 1000 до 5000 мг и более предпочтительно от 1300 до 4000 мг на литр водной фазы указанной суспензии.

17. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что указанный материал, включающий карбонат кальция, включает по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 80% и более предпочтительно по меньшей мере 98% масс. карбоната кальция относительно общей массы указанного материала, включающего карбонат кальция.

18. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что карбонат кальция в указанном материале, включающем карбонат кальция, является осажденным карбонатом кальция (ОКК), природным молотым карбонатом кальция (ПМКК), карбонатом кальция с подвергнутой реакции поверхностью (РПКК) или их смесью.

19. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что указанная суспензия включает от 45 до 60% об., предпочтительно от 48 до 58% об. и наиболее предпочтительно от 49 до 57% об. указанного материала, включающего карбонат кальция, в расчете на общий объем указанной суспензии.

20. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что указанный по меньшей мере один полиэтиленимин добавляют в указанную суспензию до, во время или после, предпочтительно после, стадии размола указанного материала, включающего карбонат кальция.

21. Применение согласно п.1 или 2, отличающееся тем, что указанный по меньшей мере один полиэтиленимин добавляют к сухой форме указанного материала, включающего карбонат кальция, и необязательно к тому же подвергают сухому измельчению перед образованием указанной суспензии материала, включающего карбонат кальция.

22. Способ повышения рН водной суспензии, содержащей от 25 до 62% об. по меньшей мере одного материала, включающего карбонат кальция, и имеющей рН в интервале между 8,5 и 11, отличающийся тем, что способ включает стадию добавления к суспензии по меньшей мере одного полиэтиленimina в таком количестве, чтобы рН суспензии

повысился по меньшей мере на 0,3 единицы рН, и в то же время проводимость суспензии изменилась не более чем на 100 мкС/см на единицу рН, предпочтительно не более чем на 50 мкС/см на единицу рН и наиболее предпочтительно не более чем на 20 мкС/см на единицу рН.

5 23. Применение суспензии, полученной способом согласно п.22, для краски и бумаги.

10

15

20

25

30

35

40

45