(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 104508055 A
(43)申请公布日 2015.04.08

(21)申请号 201380032899.9
(22)申请日 2013.05.07
(30)优先权数据
13/465,339 2012.05.07 US
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.12.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/039907 2013.05.07
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/169743 EN 2013.11.14
(71)申请人 伯吉斯颜料公司
地址 美国佐治亚州
(72)发明人 乔治·L·布劳瑟姆
刘易斯·A·贝利
(74)专利代理机构 北京英赛嘉华知识产权代理有限责任公司 11204
代理人 王达佐 阴亮
(51)Int.Cl.
C09C 1/42(2006.01)

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

喷雾干燥的含水高岭土粘土及其生产方法

(57)摘要

本发明公开了生产喷雾干燥的含水高岭土粘土的方法，所述方法包括将含水高岭土粘土与水、聚丙烯酸铵或聚丙烯酸、氢氧化铵以及选自2-氨基-2-甲基-1-丙醇、2-甲基氨基-2-甲基-1-丙醇、1-氨基-2-丙醇或其混合物的丙醇胺混合，以产生粘度稳定的分散的浆料，并且对所述浆料进行喷雾干燥以产生喷雾干燥的含水高岭土粘土。还公开喷雾干燥的含水高岭土粘土。

CN 104508055 A

1. 生产喷雾干燥的含水高岭土粘土的方法，其包括：

将含水高岭土粘土与水、聚丙烯酸铵或聚丙烯酸、氢氧化铵以及选自 2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇、2- 甲基氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇、1- 氨基 -2- 丙醇或其混合物的丙醇胺混合，以产生粘度稳定的分散浆料；以及

对所述浆料进行喷雾干燥以产生所述喷雾干燥的含水高岭土粘土。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其在所述混合步骤之前还包括以下步骤：

将粗高岭土粘土与水和化学分散剂混合以产生分散的泥浆；

对所述分散的泥浆进行精制以从所述分散的泥浆中去除砂和其它大的非粘土颗粒；

通过对所述分散的泥浆进行化学漂白来从所述精制的分散的泥浆中去除铁；以及

对所述分散的泥浆进行过滤以产生具有 53％ -68％固体并且包含含水高岭土粘土的滤饼，

其中所述混合含水高岭土粘土的步骤包括将所述滤饼与所述水、所述聚丙烯酸铵或聚丙烯酸、所述氢氧化铵以及所述丙醇胺混合。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中丙醇胺与聚丙烯酸铵或聚丙烯酸的重量比为 3.75:1 至 5.75:1。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其中丙醇胺与聚丙烯酸铵或聚丙烯酸的重量比为约 4.75:1。

5. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述混合步骤包括将所述含水高岭土与量为 2.7 重量％至 3.3 重量％的所述聚丙烯酸铵或聚丙烯酸、量为 12.6 重量％至 15.4 重量％氨的所述氢氧化铵以及量为 5.1 重量％至 6.3 重量％的所述丙醇胺混合，其余基本上为水。

6. 根据权利要求 1 所述的方法，其进一步包括以将所述喷雾干燥的含水高岭土粘土加热至 500℃至 850℃的温度以产生偏高岭土粘土的步骤。

7. 根据权利要求 1 所述的方法，其进一步包括将所述喷雾干燥的含水高岭土粘土加热至高于 800℃至 1100℃的温度以产生充分煅烧的粘土的步骤。

8. 根据权利要求 1 所述的方法，其中在所述混合步骤之后的所述含水高岭土具有 50％至 65％固体。

9. 根据权利要求 1 所述的方法，其中在所述混合步骤之后的 pH 值为 7.6 至 10。

10. 根据权利要求 1 所述的方法，其中在所述喷雾干燥步骤之后的 pH 值为 5 至小于 8.5。

11. 根据权利要求 1 所述的方法，其中在所述混合步骤之后的所述浆料的粘度在所述浆料形成之后搅拌 5 天的时间后小于 1000cP。

12. 根据权利要求 1 所述的方法，其中在所述喷雾干燥步骤之后的粘度在 50％固体时为至少 2000cP。

13. 喷雾干燥的含水高岭土粘土，其包含选自 2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇、2- 甲基氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇、1- 氨基 -2- 丙醇或其混合物的丙醇胺以及聚丙烯酸铵或聚丙烯酸，其中聚丙烯酸铵或聚丙烯酸的量为每吨干燥粘土小于 18 磅。

14. 根据权利要求 13 所述的粘土，其中所述聚丙烯酸铵或聚丙烯酸的量为每吨干燥粘土小于 15 磅。

15. 根据权利要求 13 所述的粘土，其中所述聚丙烯酸铵或聚丙烯酸的量为每吨干燥粘

土小于 12 磅。

16. 根据权利要求 13 所述的粘土，其中所述粘土若添加至水中，则基本上不再分散于水中。

17. 根据权利要求 13 所述的粘土，其中丙醇胺与聚丙烯酸铵或聚丙烯酸的重量比为 3.75:1 至 5.75:1。

18. 根据权利要求 13 所述的粘土，其中丙醇胺与聚丙烯酸铵或聚丙烯酸的重量比为约 4.75:1。

19. 根据权利要求 13 所述的粘土，其中所述 pH 值为 5 至小于 8.5。

20. 根据权利要求 13 所述的粘土，其中所述粘度在 50％固体时为至少 2000cP。

喷雾干燥的含水高岭土粘土及其生产方法

背景技术

[0001] 可喷雾干燥的高岭土粘土浆料可通过用包括调节 pH 值的化学品和分散剂的化学试剂处理高岭土来制备。添加这些化学试剂以便以成本有效的方式降低浆料的粘度并且维持浆料的稳定性。这些过程中所用的大部分化学试剂会保留在干燥产品中，甚至在干燥和粉碎之后也是如此。因此，存在于干燥产品中的分散剂产生可再分散于水中的粘土。然而，在包括粘土作为填料的某些产品中可能不需要具有可再分散性粘土，并且可能会负面地影响这些产品的性质。

[0002] 发明概述

[0003] 本文描述了生产喷雾干燥的含水高岭土粘土的方法。所述方法包括将含水高岭土粘土与水、聚丙烯酸铵或聚丙烯酸、氢氧化铵以及选自 2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇、2- 甲基氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇、1- 氨基 -2- 丙醇或其混合物的丙醇胺混合，以产生粘度稳定的分散浆料，并且对所述浆料进行喷雾干燥以产生喷雾干燥的含水高岭土粘土。在一些实施方案中，所述方法在混合步骤之前还可包括以下步骤：将粗高岭土粘土与水和化学分散剂混合以产生分散的泥浆，对该分散的泥浆进行精制以从该分散的泥浆中去除砂和其它大的非粘土颗粒，通过对该分散的泥浆进行化学漂白来从精制的分散的泥浆中去除铁，以及对该分散的泥浆进行过滤以产生具有 53％ -68％固体并且包含含水高岭土粘土的滤饼。该粗高岭土粘土与水和化学分散剂混合的步骤可包括将滤饼与水、聚丙烯酸铵或聚丙烯酸、氢氧化铵以及丙醇胺混合。

[0004] 在一些实施方案中，丙醇胺与聚丙烯酸铵或聚丙烯酸的重量比为 3.75:1 至 5.75:1（例如约 4.75:1）。在一些实施方案中，所述混合步骤包括将含水高岭土与量为 1.1 重量％至 1.3 重量％的聚丙烯酸铵或聚丙烯酸、量为 12.6 重量％至 15.4 重量％氨（即 NH_3）的氢氧化铵以及量为 5.1 重量％至 6.3 重量％的丙醇胺混合，其余基本上为水。任选地，所述方法还可包括以下步骤：将喷雾干燥的含水高岭土粘土加热至 500℃至 850℃的温度以产生偏高岭土粘土。任选地，所述方法还可包括以下步骤：将喷雾干燥的含水高岭土粘土加热至高于 800℃至 1100℃的温度以产生充分煅烧的粘土。

[0005] 在所述混合步骤之后的含水高岭土可具有 50％至 65％固体。在一些实施方案中，在混合步骤之后的 pH 值为 7.6 至 10。在喷雾干燥步骤之后的 pH 值可为 5 至小于 8.5。在一些实施方案中，在混合步骤之后的浆料的粘度在该浆料形成之后在搅拌 5 天后小于 1000cP。在一些实施方案中，在喷雾干燥步骤之后的粘度在 50％固体时为至少 2000cP。

[0006] 本文还描述了一种喷雾干燥的含水高岭土粘土，其包含选自 2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇、2- 甲基氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇、1- 氨基 -2- 丙醇或其混合物的丙醇胺以及聚丙烯酸铵或聚丙烯酸。聚丙烯酸铵或聚丙烯酸的量为每吨干燥粘土小于 18 磅（例如每吨干燥粘土小于 15 磅、每吨干燥粘土小于 12 磅、每吨干燥粘土小于 6 磅、每吨干燥粘土小于 3 磅、每吨干燥粘土小于 2 磅或每吨干燥粘土小于 1 磅）。在一些实施方案中，该粘土若添加至水中，则基本上不再分散于水中。在一些实施方案中，丙醇胺与聚丙烯酸铵或聚丙烯酸的重量比为 3.75:1 至 5.75:1（例如约 4.75:1）。任选地，干燥粘土的 pH 值为 5 至小于 8.5

并且其粘度在50％固体时为至少2000cP。

[0007] 下文描述中阐述了一个或多个实施方案的细节。通过说明书和权利要求，其它特征、目标以及优点将为显而易见的。

[0008] 发明详述

[0009] 本文公开了喷雾干燥的含水高岭土粘土及其生产方法。所述方法包括将允许利用现有过滤、浆化以及喷雾干燥设备的化学品的组合。本文所述方法在生产过去用诸如仅具有喷雾干燥器产率的一部分的带式干燥器的设备所生产的产物的同时可允许过滤器和混合器保持正常的喷雾干燥器操作的典型生产率。对高岭土粘土的表面化学性质进行改变以使得干燥产物在粘度和pH值方面的性能类似于酸性絮凝的或空气浮选的高岭石产物。另外，所述方法产生经预先干燥的稳定进给浆料，可将所述浆料维持数天，然后进行喷雾干燥。

[0010] 生产喷雾干燥的含水高岭土粘土的方法包括将含水高岭土粘土与水、聚丙烯酸铵或聚丙烯酸、氢氧化铵以及选自2-氨基-2-甲基-1-丙醇、2-甲基氨基-2-甲基-1-丙醇、1-氨基-2-丙醇或其混合物的丙醇胺混合，以产生粘度稳定的分散浆料，并且对所述浆料进行喷雾干燥以产生喷雾干燥的含水高岭土粘土。根据所述方法生产的高岭土粘土具有酸性絮凝的或空气分散的高岭土粘土的特性。

[0011] 在一些实施方案中，所述方法可包括将粗高岭土粘土与水和化学分散剂（即主分散剂）混合以产生分散的泥浆。例如可在诸如搅拌机等刀片式混合器中对这些组分进行混合。例如化学分散剂可为碳酸钠、六偏磷酸钠、三聚磷酸钠、焦磷酸四钠、碱性硅酸盐、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯或其混合物。分散的泥浆可具有35-45％的固体含量。

[0012] 接着可对分散的泥浆进行精制以从该分散的泥浆中去除砂和其它大的非粘土颗粒。诸如“沙箱（sandbox）”等装置可用于去除较大颗粒。可任选地通过使用水力旋流器仪器和/或筛网来去除细小碎屑。

[0013] 接着可通过离心将分散的泥浆分离成各级分。可使用选矿工艺来调整各级分的亮度和颜色。选矿工艺可使用例如水、磁力分离器、化学增强式磁力分离（CAMS）、浮选机（float cell）以及臭氧化机来进行。在一些实施方案中，可在选矿工艺之前将各级分的固体含量减至约30％。

[0014] 所述方法还可包括通过对分散的泥浆进行化学漂白（或浸析）来从精制的分散的泥浆中去除铁的步骤。化学漂白可通过将硫酸添加至分散的泥浆中来进行，这中和了分散剂并且使泥浆絮凝。可在酸性条件下添加连二亚硫酸钠来将三价铁还原为二价铁。化学漂白工艺可改善泥浆的亮度和颜色。

[0015] 接着可对分散的泥浆进行过滤以产生包含含水高岭土粘土的滤饼。可用水冲洗该滤饼以进一步去除化学品。所得滤饼具有53％至68％的固体含量。例如，滤饼可具有55％至65％或58％至63％的固体含量。

[0016] 接着可对含水高岭土粘土，诸如根据以上论述的可选步骤生产的滤饼，通过使用桨叶式或刀片式混合器来与水、聚丙烯酸铵或聚丙烯酸、氢氧化铵以及丙醇胺混合而进行再掺混以产生经再掺混的泥浆。聚丙烯酸铵或聚丙烯酸可以1.0重量％至1.5重量％的量存在。例如，聚丙烯酸铵或聚丙烯酸可以1.1重量％、1.2重量％、1.3重量％或1.4重量％的量存在。任选地，聚丙烯酸铵可由氨和聚丙烯酸制备。氢氧化铵可以12.6％至15.4

重量%氨的量包含在内。例如，可包含足够的氢氧化铵以提供 12.7 重量%、12.8 重量%、12.9 重量%、13.0 重量%、13.1 重量%、13.2 重量%、13.3 重量%、13.4 重量%、13.5 重量%、13.6 重量%、13.7 重量%、13.8 重量%、13.9 重量%、14.0 重量%、14.1 重量%、14.2 重量%、14.3 重量%、14.4 重量%、14.5 重量%、14.6 重量%、14.7 重量%、14.8 重量%、14.9 重量%、15.0 重量%、15.1 重量%、15.2 重量%或 15.3 重量%的氨。还可以 5.1 重量%至 6.3 重量%的量添加一种或多种丙醇胺。例如，可以 5.2 重量%、5.3 重量%、5.4 重量%、5.5 重量%、5.6 重量%、5.7 重量%、5.8 重量%、5.9 重量%、6.0 重量%、6.1 重量%或 6.2 重量%的量添加丙醇胺。丙醇胺可为符合 21 C.F.R. § § 175 和 176 关于食品包装规定的化合物，并且可为 2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇、2- 甲基氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇、1- 氨基 -2- 丙醇或其混合物。在一些实例中，丙醇胺与聚丙烯酸铵或聚丙烯酸的重量比为 3.75:1 至 5.75:1（例如约 4.75:1）。混合物包含水作为其余物质。任选地，将水、聚丙烯酸铵或聚丙烯酸、氢氧化铵以及丙醇胺混合在一起，然后与粘土组合。

[0017] 所得经再掺混的泥浆（即在混合步骤之后的含水高岭土）为一种粘度稳定的分散浆料，其可含有 50%至 65%固体。例如，所得的经再掺混的泥浆可含有 53%至 62%或 55%至 60%固体。经再掺混的泥浆的 pH 值可为 7.6 至 10（例如 8.0 至 9.5 或 8.5 至 9.0）。经再掺混的泥浆的粘度在该浆料形成之后在搅拌 5 天后可小于 1000cP。例如，粘度可小于 900cP、小于 800cP、小于 700cP、小于 600cP、小于 500cP 或小于 400cP（例如 300cP）。

[0018] 所述方法接着包括例如在 300° F 至 450° F 的温度下对浆料进行喷雾干燥以产生喷雾干燥的含水高岭土粘土的步骤。喷雾干燥的粘土还可被描述为经预先分散并喷雾干燥的珠状高岭土粘土。喷雾干燥步骤去除了在化学分散剂中所提供的氢氧化铵。喷雾干燥的浆料的 pH 值为 5 至小于 8.5（例如 5.5 至 7.5 或 6.0 至 7.0）。喷雾干燥的浆料的粘度在 50%固体时为至少 2000cP（即，在与水组合以产生 50%固体时）。例如，喷雾干燥的浆料的粘度在 50%固体时可大于 2000cP、大于 2500cP 或大于 3000cP。

[0019] 可对喷雾干燥的粘土进行加热以产生偏高岭土粘土或充分煅烧的粘土。在一些实施方案中，所述方法还可包括将喷雾干燥的含水高岭土粘土加热至 500℃至 850℃的温度以产生偏高岭土粘土的步骤。在其它实施方案中，可将喷雾干燥的含水高岭土粘土加热至高于 800℃至 1100℃的温度以产生充分煅烧的粘土。

[0020] 所得的喷雾干燥的粘土包括选自 2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇、2- 甲基氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇、1- 氨基 -2- 丙醇或其混合物的丙醇胺以及聚丙烯酸铵或聚丙烯酸。聚丙烯酸铵或聚丙烯酸的量为每吨干燥粘土小于 18 磅（例如每吨干燥粘土小于 15 磅、每吨干燥粘土小于 12 磅、每吨干燥粘土小于 6 磅、每吨干燥粘土小于 3 磅、每吨干燥粘土小于 2 磅或每吨干燥粘土小于 1 磅）。喷雾干燥的粘土若添加至水中，则基本上不可再分散于水中。可再分散性是通过在 50%固体时测量粘度来测定。例如，在 50%固体时粘度为至少 2000cP。

[0021] 根据本文所述方法生产的喷雾干燥的粘土可用于生产具有如联邦法规所允许的间接食品接触（例如在食品包装中）的物品。例如，所述方法生产可用于如可由 FDA 根据 21 C.F.R. § § 175 和 176 所规定与含水或高脂肪食品间接接触的诸如纸张和纸板等产物中的高岭土产物。所述粘土也不含结晶二氧化硅。此外，本文所述方法允许与传统制备方法一致的平均生产量。相对于可能具有极低吨数 / 小时的本领域已知方法而言，这是一大改善。

[0022] 以下实施例意在进一步说明本文所述方法和组合物的某些方面，而非意在限制权利要求的范围。除非另有指示，否则在本文中基于重量来提供份数和百分比。

实施例

[0023] 实施例 1 ：化学分散剂制备

[0024] 表 1

[0025]

材料	重量%	200 加仑混合的加仑数
氨水 (28%)	50	100
水	43.1	74
COLLOID 102	1.2	4.5
AMP-95	5.7	11.5

[0026] 将以上所列的材料组合以形成用于本文所述方法中的化学分散剂。COLLOID 102 为可购自 Kemira(Atlanta,GA) 的聚丙烯酸铵。AMP-95 为可购自 Angus(Buffalo Grove,IL) 的 2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇和 2- 甲基氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇。

[0027] 实施例 2-5 ：分散浆料制备

[0028] 表 2

[0029]

参数/等级	实施例 2 (水洗)	实施例 3 (水洗)	实施例 4 (水洗)	实施例 5 (空气浮选)
滤饼固体(%)	57.8	59.3	63.9	100
化学品剂量(磅/吨粘土)	8.2	14.6	8.7	23.3
泥浆 pH 值	7.6	8.9	8.7	10.0
泥浆粘度(cP)	150	270	170	150
泥浆固体(%)	57.5	54.1	56.7	56.1
化学品成本($/吨粘土)	5.69	10.18	6.02	16.25

[0030]

干燥 pH 值	5.79	5.82	6.05	6.64
在 50%固体时的干粘度(cP)。	9600	6000	3000	10,000
平均微米尺寸	0.35	0.40	1.40	0.50

[0031] 制备水洗的（实施例 2-4）以及空气浮选的（实施例 5）高岭石浆料。将粗高岭土粘土与水和实施例 1 中所提供的化学分散剂混合以产生分散的泥浆。从该分散的泥浆中去除砂和其它大的非粘土颗粒并且接着使用硫酸和连二亚硫酸钠来对该分散的泥浆进行化学漂白。接着过滤所得分散的泥浆以产生滤饼。该滤饼和可喷雾干燥的泥浆的性质提供于表 2 中。

[0032] 比较例 1-3 以及实施例 6-8 :剂量和潜在成本节约

[0033]

样品编号	所测剂量磅/吨来自表 1 的干燥粘土混合物	所分析剂量聚丙烯酸铵磅/干燥粘土吨	$/吨
比较例 1	不适用	22.24	15.12
比较例 2	不适用	21.18	14.40
比较例 3	不适用	22.71	15.44
实施例 6	8.2	不适用	6.03
实施例 7	14.63	不适用	10.78
实施例 8	8.67	不适用	6.38

[0034] 比较例 1、2 和 3 为使用聚丙烯酸铵化学分散剂制备的标准产物样品。对用于分散滤饼的聚丙烯酸铵进行 LECO 碳分析（LECO 公司 ;St. Joseph, MI）以计算在每磅 $0.68 的聚丙烯酸铵价格下的所分析剂量。实施例 6、7 和 8 为分别对应于实施例 2、3 和 4 的滤饼，向其中投予如实施例 1 中所述的化学分散剂并且接着加以烘干。使用每磅 $0.30 的氢氧化铵、每磅 $0.68 的聚丙烯酸铵以及每磅 $4.40 AMP-95 的所列价格来合计实际测得的数额。

[0035] 所附权利要求中的产品和方法在范围上不受限于本文所述的特定产品和方法，后者意在阐述权利要求的数个方面，并且在功能上等效的任何产品和方法均意欲落在权利要求的范围内。对除本文所示和所述的那些以外的产品和方法的各种修改均意欲落在权利要求的范围内。此外，尽管仅仅具体地描述了本文公开的一些代表性材料和方法步骤，但所述材料和方法步骤的其它组合也均意欲落在权利要求的范围内，即使没有具体地叙述也是如此。因此，可在本文中清楚地提及步骤、要素、组分或成分的组合 ;然而，也包括步骤、要素、组分和成分的其它组合，即使没有清楚地述及也是如此。本文所使用的术语“包含”及其变型与术语“包括”及其变型同义使用，并且是开放式的非限定性术语。尽管本文使用术语“包含”和“包括”来描述各种实施方案，但可使用术语“基本上由……组成”和“由……组成”来

代替“包含”和“包括”，以提供本发明更加具体的实施方案，并且也做了公开。