

# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96197305.6

[45] 授权公告日 2002 年 3 月 27 日

[11] 授权公告号 CN 1081661C

[22] 申请日 1996.6.21 [24] 颁证日 2002.3.27

[21] 申请号 96197305.6

[30] 优先权

[32] 1995.9.28 [33] US [31] 08/535,416

[86] 国际申请 PCT/US96/10717 1996.9.21

[87] 国际公布 W097/12002 英 1997.4.3

[85] 进入国家阶段日期 1998.3.27

[73] 专利权人 恩格尔哈德公司

地址 美国新泽西

[72] 发明人 S·比尔 S·尼麦 M·J·维利斯

J·P·伯伯里克

[56] 参考文献

US53701051 1994.12.6 \_

US53701051 1994.12.6 \_

审查员 殷朝晖

[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

代理人 龙传红

权利要求书 1 页 说明书 21 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 层离的高岭土颜料,其制备和应用

[57] 摘要

本发明涉及纸张填充颜料,这种颜料由新型机械层离的高岭土颗粒组成,这种高岭土颗粒具有可控制的窄的颗粒尺寸分布和形状。这种颜料与传统的制造的高岭土颗粒相比,在精细造纸中提供了改进的不透明性。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4



## 权 利 要 求 书

1、一种薄片状颗粒形式的新型层离高岭土颜料，所说的颜料是用高岭土堆垛制造的，由薄片状颗粒组成，其中，至少 85% 的颗粒的当量球直径小于 2 微米，50 重量% 的颗粒在 0.65 微米~1.20 微米范围内，25 重量% 或更少的颗粒小于 0.5 微米，10 重量% 或更少的颗粒小于 0.3 微米，5 重量% 或更少的颗粒小于 0.2 微米，所说的薄片状颗粒的 BET 表面积在  $7\sim 12\text{m}^2/\text{g}$  范围内，用水银孔度仪测得的表面积与用 BET 测得的表面积之比在 0.6~0.95 的范围内，所说的颜料的层离指数在 20~45 的范围内。

2、根据权利要求 1 的颜料，其 GE 白度在 80~95% 范围内。

3、根据权利要求 1 的颜料，其层离指数在 25~35 范围内。

4、根据权利要求 3 的颜料，其中，所说的层离指数为 30。

5、根据权利要求 1 的颜料，其中 85 重量% 的颗粒的当量球直径小于 2 微米。

6、根据权利要求 1 的颜料，其中，15 重量%~25 重量% 的颗粒小于 0.5 微米，0 重量% 的颗粒小于 0.2 微米。

7、生产权利要求 1 的薄片状颗粒形式的新型层离高岭土颜料的方法，包括机械层离高岭土堆垛源的步骤，以及在机械层离所说的堆垛源之前除去小于 0.2 微米的颗粒的步骤，同时控制颗粒尺寸分布以回收一种层离高岭土产品，其中，至少 85% 的颗粒的等效球直径小于 2 微米，50 重量% 的颗粒在 0.65 微米~1.20 微米范围内，10 重量% 或以下的颗粒小于 0.3 微米，其 BET 表面积在  $7\sim 12\text{m}^2/\text{g}$  范围内，用水银孔度仪测得的表面积与用 BET 测得的表面积之比在 0.6~0.95 的范围内；层离指数在 20~45 的范围内。

8、用权利要求 1 的颜料印刷涂敷的纸张。



## 说 明 书

### 层离的高岭土颜料，其制备和应用

这是 1995 年 2 月 7 日提出的 USSN 08/384973 的部分续继。

本发明涉及纸张涂层填充颜料，这种涂料由控制了尺寸和形状的新型机械层离的高岭土颗粒组成。与精细造纸中的传统高岭土颗粒相比，所说的颜料提供了改进的不透明性。

众所周知，造纸工业所用的颜料的颗粒尺寸对功能性质有很大的影响。很久以来就已经认识到，在高岭土质粘土填充颜料的情况下，粘土中当量球直径小于 2 微米(为简便起见，以下用 e. s. d. 来表示当量球直径)的颗粒含量越大，纸张的不透明度越小。通过下列事实已经解释了这一现象，即小于 2 微米的高岭土颗粒与大于 2 微米的颗粒的晶体形貌不同。2 微米的颗粒尺寸是一个近似的临界点，低于 2 微米的天然出产的高岭土颗粒可能以薄的单个晶体薄片存在。高于这个临界点，高岭土颗粒以结合的薄片叠加的聚集体存在(所谓“叠层”或“堆垛”)，或者在某些情况下，以长的、虫状的薄片聚集体存在，这使得高岭土更整体化，从而产生更好的不透明性。

用作颜料级高岭土源的传统高岭土质粘土原料在除去砂子和粗的杂质后，通常含有约 40wt% ~ 60 重量% 的小于 2 微米的颗粒。原料的高岭土部分在颗粒分布在一定范围的尺寸和形状内的意义上来说是多分散的。因此，一种高岭土原料不会含有单一尺寸的颗粒，例如所有的颗粒都是 2 微米。一般来说，除砂的高岭土原料的颗粒尺寸范围为亚微米到 20 微米或更大。这样的除砂粘土太粗而不能用于精细造纸。传统实践是从较细的粘土颗粒中预先除去大于 2 微米的颗粒。这是通过使所说的原料粘土形成分散的水基浆料，借助于筛选除去粗大的杂质，然后使所说的粘土水力分级除去要求的大于 2 微米部分的粘土颗粒完成的。所说的分级通常是通过在工业操作中用离心法进行的。离心得到的产物是一种比原始粘土有更大百分数的较细颗粒的悬浮液。在漂白(以及其它可能的选矿过程)后，所说的细粒级可以以纸张涂层颜料出售。在控制离心过程以便生产出至少 90 重量

%的颗粒小于2微米的细尺寸粒级时，所得的颜料称为No. 1级粘土。No. 2级粘土中约80重量%的颗粒小于2微米。No. 3级较粗，即约70重量%的颗粒小于2微米。No. 1级比No. 2级中小于2微米的薄片含量更高。

在用原料生产这些细级别粘土时，从离心机中出来的底流是粗颗粒尺寸粒级的粘土。一般来说，底流含有20重量%~40重量%的小于2微米的颗粒。因此，底流主要由高岭土叠层或堆垛组成。高岭土质粘土原料的粗尺寸粒级，用注册商标NOKARB提供的商品示例表示，在有限的范围内用作填料。通常把一部分，甚至全部粗颗粒粒级的堆垛打开，因为对这种粗颗粒粒级的粘土的需求有限。

近年来，一些粗颗粒尺寸粒级的高岭土原料已经用作生产机械层离的高岭土颜料中的喂料。很久以来已经认识到，在工业化矿产工业中，存在于许多高岭土原料的粗颗粒尺寸粒级中的高岭土堆垛的机械层离在填料应用中提供了具有改善了不透明性的高岭土填料产品。例如，见Gunn等人的U. S. 3,171,718。造纸工业中用作填料的市售层离的No. 2级以注册商标NUFIL和NUFIL90在市场上提供。

在进行层离过程中，用砂、塑料球或玻璃微珠等研磨介质搅拌高岭土原料的粗颗粒尺寸粒级的悬浮液，直至喂料粘土中的堆垛解理并产生层离的颗粒。在高压下挤压粘土糊团时可以得到类似的结果（“superstrusion”）。在高岭土堆垛层离后，可以把粘土悬浮液分级。回收含有人工生产的尺寸为2微米或更细的薄片的细颗粒尺寸粒级。所说的细颗粒尺寸粒级用作纸张涂层颜料。

高岭土的颗粒尺寸通常通过使用Stoke's Law的沉降法把沉降速度转变为颗粒尺寸分布，假定高岭土颗粒为球形颗粒。因此，使用传统的术语“当量球直径(e. s. d.)”来标定颗粒尺寸。众所周知，在具有高的宽高比，如机械层离的薄片颗粒的情况下，用当量球直径表示颗粒尺寸是不准确的。

已经认识到机械层离或未层离的高岭土颗粒的较窄颗粒尺寸分布能在填料应用中提供改进的不透明性。当用于制造轮转凹版印刷用的轻量涂层纸时，上述颜料为好有利（参见U. S. 4948664, Brociner等人）。层离后除去超细高岭土颗粒如小于约0.3微米e. s. d.的颗粒已为众人所知。与超

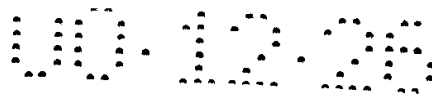
细颗粒未除去时相比，这将有助于获得具有窄的颗粒尺寸分布的层离颜料。上述 U. S. 4948664 表明，在需要极窄颗粒尺寸分布的情况下，在层离后要进行粗分级和除去二次细颗粒的步骤。专利权人在层离前未除去一次细颗粒。其举例的实施例表明，在层离过程中产生了相当数量的二次细颗粒，而这些细颗粒需在后续步骤中除去。在 Bundy 等人 U. S. 4943324 中，除去细颗粒被称为“脱细”(defining)。在这些专利中，在层离步骤之后，一般要进行脱细步骤。有时除去细颗粒也被称为“除矿泥”。

用 Engelhard Corporation 提供的 NUCLAY (或 NUFIL) 高岭土示例表示的典型的工业层离的高岭土颜料中，约 80 重量% 小于 2 微米 (e. s. d.)。因此，这样的工业层离的高岭土的颗粒尺寸分布是 No. 2 未层离涂层用粘土的颗粒尺寸分布典型。共同授权 Willis 等人的 U. S. 5,169,443 参考了约 90 重量% 的颗粒小于 2 微米的一些层离的高岭土，类似于 No. 1 涂层粘土。表面积是一个与颗粒尺寸相关的性质，虽然表面积本身并不直接与颗粒尺寸有关。表面积用每克物料的面积的正平方米表示，通常通过用氮气作吸附剂的 BET 法测量。水银孔度仪也可以用来测量表面积。No. 1 粘土，通常有大量的细颗粒，比 No. 2 粘土有更高的表面积，因为细颗粒比粗颗粒有更高的表面积。用表面积作为评价层离的高岭土出现于上述的 Willis 等人的 U. S. 5,169,443 中。

本发明的填料颜料用于制造各种级别的纸张。但是其突出的性能在填充那些称为“精细的”或“不含木材的”级别的纸张中是特别值得注意的。精细的纸张是指一类白色的、未涂层的打印纸和书写纸，其配料中含有不超过 25 % 的机械纸浆。大多数配料是不含木材的。特定级别的纸张是胶版纸；便笺纸，信封，票据纸，帐簿纸，油印纸，复印纸和各种书籍原料。化学处理用于制造这种级别纸张的纸浆以得到比用研磨的木质纸浆制备的新闻印刷纸等纸张更高的白度和强度。

一般来说，不含木材的纸张比研磨木材纸张的白度高 20 ~ 25 个百分点。但是由于不含木材的纸张的较高白度，其不透明性比研磨木材纸张低许多。

根据预定的用途，在 36 ~ 180 磅/3,300 平方英尺的广泛的定重范围内制造精细纸张。而且，未涂层的精细纸张，如 Xerox<sup>®</sup> 纸，与用研磨木材纸



浆制造的纸张相比，得到明显更好的可打印性，因为这样的纸张更结实，在基础材料上有较小的吸墨能力。

通常用煅烧高岭土颜料和氧化钛等昂贵的颜料增加精细充填纸张的不透明性。本发明的颜料用来补充这些更昂贵的颜料，从而降低颜料成本。从这方面来说，应该注意的是未加填料的不含木材的纸张是昂贵的。本发明的颜料将取代纤维，从而除了节省了由于补充煅烧高岭土和氧化钛等昂贵的颜料的费用以外，还节省了造纸厂的费用。

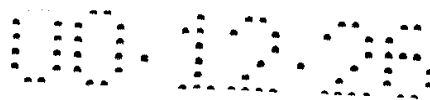
本发明的一个方面来自下面的发现，即生产没有一次和二次细粉的非常平的高岭土颗粒具有意想不到的利益。这样生产的颜料在用作充填用途的纸张性能填料的高岭土时，与用 No. 1、No. 2 和层离的标准高岭土颜料得到的结果相比，产生了优良的光学性能。

由于本发明的层离产品一般约 85~90 重量% 小于 2 微米，它们可以分类为 No. 1 高岭土质粘土颜料；但是，其表面积比这样颗粒尺寸的传统 No. 1 粘土的表面积小得多。本发明的层离颜料的表面积（通过 BET 法测得为  $7 \sim 12 \text{m}^2/\text{g}$ ）一般与 No. 3 高岭土的表面积相同。

本发明的颜料在填充应用中提供了改进的不透明性。本发明的颜料对于精细纸张的制造是特别有用的。专门设计这些颜料在湿部应用中取代二氧化钛和（或）煅烧粘土而保持或改进需要的纸张性能。本发明的填料颜料的不透明能力在涂层应用中也可以是有价值的，尤其是在轻量涂层和超轻涂层中。

本发明的另一个方面在于生产层离高岭土颜料的新方法，特点在于在层离之前有一个除去矿泥的步骤。以前技术实践中，在那些把层离和除矿泥结合应用于高岭土的情况下，是在层离之后进行除去矿泥的步骤。这个处理过程的主要益处是在层离之前进行除矿泥步骤时可以得到优异的层离速率。而且这也可以得到更均匀的层离产品，因为细颗粒对机械层离有非常差的反应。更具体地说，细颗粒对层离不反应，因为在这些细颗粒尺寸范围内不存在“堆垛”。一次细颗粒的去除也改进了在层离之前的浆料的分散性能。这也进一步增强了层离速度，而且也得到更可控制的层离过程。而且，一次细颗粒的去除在精细纸张制造中也产生了更好的不透明性。

本发明的方法的另一个特征在于通过控制层离过程有限地产生二次细颗粒，使得在该过程中基本没有细颗粒产生。因此，控制层离使得避免



产生足够的细颗粒而明显改变产品的颗粒尺寸分布和表面积。以前技术生产 No. 1 粘土的层离方法产生大量的细颗粒。使超细颗粒产生最少的层离过程的控制是通过控制下文所述的层离指数 (DI) 来进行的。

本发明的新型水合高岭土颜料适合于纸张填充应用, 并由可控制含量的一次和二次细颗粒的非常扁平的高岭土颗粒组成。一次细颗粒在原料中定义为胶体颗粒, 其尺寸小于 0.2 微米。二次细颗粒是能够产生高度扁平颗粒的单元操作 (如层离) 中产生的小于 0.2 微米的胶体颗粒。

所说的新型层离高岭土颜料具有下列特性:

#### 控制的颗粒尺寸分布

至少 85 重量% 的颗粒的当量球直径小于 2 微米;

50 重量% 的颗粒在 0.65 微米-1.20 微米范围内;

25 重量% 或更少的颗粒小于 0.5 微米; 优选 10 重量% - 25 重量%, 最优选 15 重量 - 25 重量% 的颗粒小于 0.5 微米;

10 重量% 或更少的颗粒小于 0.3 微米, 最优选的是 5 重量% ~ 10 重量% 的颗粒小于 0.3 微米;

5 重量% 或更少的颗粒小于 0.2 微米, 最优选的是 0 重量% 的颗粒小于 0.2 微米;

平均颗粒尺寸在 0.65~1.1 微米范围内, 最优选的是 0.7~0.9 微米。

#### 表面积

BET 表面积优选的是在 7~12m<sup>2</sup>/g, 最优选的是 9~11 m<sup>2</sup>/g;

用水银孔度仪测得的表面积与 BET 表面积的比值在 0.6~0.95 之间, 最优选的是在 0.7~0.95 之间;

颜料的 GE 白度优选的是在 80~95% 之间, 最优选的是在 88~90.5% 之间。

#### 扁平性

所说的颜料的另一个特性是其非常扁平的性质, 这里扁平度用层离指数 (D. I.) 定义, 其定义为在层离过程中小于 2 微米的颗粒百分数的变化, 即,  $D. I. = \text{产品中小于 2 微米颗粒的重量百分数} - \text{喂料中小于 2 微米颗粒的重量百分数}$ 。所说的颜料的 D. I. 为 20~45, 优选的是在 25~35 范围内, 最优选的是约为 30。

用于实践本发明的起始高岭土原料在该技术中称为“软质”高岭土。

这样的原料是开采出来的，如在 Georgia 中部，并含有具有堆垛形貌的颗粒。在用传统方法除砂以除去尺寸过大的砂后，所说的高岭土的颗粒尺寸一般为附属的说明性实施例中表示的颗粒尺寸。在 Georgia 中部开采的“软质”高岭土原料通常含有约 5 ~ 25wt % 的小于 0.3 微米的颗粒。在这样的原料中的细颗粒，例如，小于 2 微米 e. s. d. 的颗粒，含有非常细的堆垛或细的单个颗粒。在进行层离之前根据本发明除去这些细颗粒/堆垛（一次矿泥）有助于理想的具有高宽高比的颗粒，并且可以限制在层离过程中细颗粒的产生。由于已知细颗粒对层离具有较差的反应，除去这些细颗粒有助于增大层离速率。这导致了工艺成本的降低。

典型地，先把所说的原料破碎，然后在水中搅拌，优选的是含有粘土分散剂，例如，纯碱和硅酸钠的混合物，或者浓缩的磷酸盐，例如焦磷酸四钠，聚丙烯酸钠或其混合物。一般来说，搅拌的粘土的固相在 30 % ~ 65 % 范围内，通常约为 40 重量%。然后把搅拌的粘土用已知的方法除砂，如用筛分或重力沉降法除去尺寸过大的（砂）。适用于该目的是 200 或 325 目（美国标准）筛。然后把除砂的高岭土泥浆除去矿泥以基本除去所有小于 0.2 微米的颗粒。可以使用装有喷嘴转筒或滚筒的连续高速离心机，或者用重力沉降除去矿泥。用除砂的原料通过操作所说的离心机除去并分离约 95 重量%的颗粒小于 0.5 微米的细颗粒粒级和约 50 ~ 65 重量%的颗粒小于 2 微米的除矿泥粒级可以得到令人满意的结果。粗颗粒粒级的典型固相含量一般比喂料中更高（一般约为 10 %）。典型地，以细颗粒的形式除去总物料中的 10 ~ 25 %。在离心分离所说的矿泥后留下的粗颗粒粒级用作层离机的喂料。在第一个分级步骤中分离细颗粒粒级时，构成离心机喂料的颗粒总体中比分级前的高岭土浆料中含有的高岭土颗粒总体中的大颗粒高岭土堆垛和片状颗粒的比例更高。

避免过度层离是本发明的一个特征。

本文所用的术语“过度”层离是指在层离过程中产生过量的细颗粒。所说的单元操作是指把堆垛剥开成单个的薄片但不破碎、碎裂或研磨所说的薄片。在“过度”层离过程中，所说的堆垛不仅被剥开，而且被破碎。

在上述的 Willis 等人的专利中的数据表明，与本发明的产品相比，No. 2 粘土是非常粗的。不除去一次细颗粒进行的 No. 3 粘土向 No. 1 粘土的层

离会导致过度的层离。但是如果把 No. 3 粘土层离成标准的 No. 2 颗粒尺寸，所说的层离过程可能不会过度。不除去一次细颗粒时，定义层离指数为 20 或更大为“过度”层离。过度层离的高岭土颗粒与其它层离的颗粒相比，将会有较小的宽高比。“过度”层离的良好表征是在 2 微米和 1 微米时的层离指数差。当在 1 微米时的层离指数等于或大于在 2 微米时的层离指数时，即发生了过度层离。

可以在间歇操作中用细研磨介质进行层离粘土的过程，但是以连续的方式进行所说的过程是优选的。研磨介质的非限制性实例是小陶瓷球、粗砂、玻璃珠、塑料圆柱、珠子、或尼龙、苯乙烯-二乙烯基苯共聚物、聚乙烯或其它塑料的小球。所说的介质作用在水中的粘土悬浮液上。

最优选的是，所说的研磨介质是 20 目以下，50 目（美国筛）以上的苯乙烯-二乙烯基苯共聚物或玻璃珠。一般来说，对于粘土浆料来说，珠子的体积在 20 ~ 70 % 之间变化，最优选的是在 35 ~ 70 % 之间。喂入到该过程中的粘土一般控制在 20 % ~ 50 % 之间的固相量；但是，最佳的工艺条件通常在 35 ~ 45 % 之间获得。

用于本方法的合适的容器包括一个垂直的隔板，高度与直径的比例一般大于 1.0，最好是 1.5~2.0。这样的容器装备一个含有多个连接在垂直的轴上的搅拌器部件的搅拌系统。为了赋予必要的复合剪切、撞击和摩擦能量输入以克服在堆垛排列中结合单个薄片的范德华力，对于特定的工艺条件，必须优化搅拌器的数量和间隙。由于原料、工艺条件和设备之间的不同，层离所需的能量将会变化；一般来说，加工装入层离机中的每吨粘土需要约 10 ~ 50 马力。

然后任选的是把层离粘土的浆料离心处理以底流的方式除去尺寸过大的颗粒，例如，大于 2 微米的颗粒，溢流的产物然后通过高强磁选机，然后进行漂白、过滤和干燥，得到本发明的产品。层离前的浆料可以用 Ultraflotation 和 TREP 浮选等标准方法进行选矿。含有尺寸过大颗粒的离心后的底流可以与适量的层离的和/或未层离的粘土混合以得到要求颗粒尺寸分布的混合物，并用传统的方式进一步处理，例如，磁选提纯和漂白，以生产其它有利的高岭土产品。

在层离之前从较粗的高岭土中分离出来的矿泥粒级可以分裂成薄片或

用传统的方法加工，例如磁选提纯和/或漂白，以生产具有非常细颗粒尺寸分布的产品。

用塑料珠以外的研磨介质，例如用砂、锆英石或玻璃珠进行层离或通过称为“superstrusion”的层离方法也在本发明的范围内。可以使用传统的前处理和后处理步骤，如浮选、选择性絮凝、磁分离、絮凝/过滤、漂白和喷雾干燥。在下面的加工中，当需要生产90%的颗粒小于2微米的产品时，可以使用Netzsch磨。在Netzsch磨中的研磨包括用颗粒状研磨介质剪切所说的颗粒悬浮液。在实践中玻璃是优选的。这种方法在用于生产细颗粒时比标准层离法更有效。可以对试样进行两次层离。两次层离的一个不希望的特征是控制胶体细颗粒产生的问题。

任选地，从层离/Netzsch研磨卸出的产品可以经过高剪切研磨以改善高的剪切粘度。

本发明的层离高岭土颜料可以在充填精细纸张中用作单一的颜料。但是，在与其它高岭土和非高岭土颜料的混合物中使用本发明的颜料，然后用该混合物充填精细的纸张也在本发明的范围内。

在说明书和权利要求书中使用的所有颗粒尺寸是用SEDIGRAPH5100颗粒尺寸分析仪测得的并以重量百分数基准用当量球直径(e. s. d.)报告的。

在实施例中，使用下列试验过程：

#### 不透明性 (%)

纸张蔽光能力的度量。用波长为577nm的光源测量B&L不透明性。不透明性测量实际上表示为百分数：与用黑体涂黑的纸张成一定角度的入射光的反射率除以当纸张用白体作衬底时入射光的反射率。它是用Technityne, BNL3型不透明度仪测定的。

在实施例中，用BET和水银孔度仪得到的表面积之比用于表征所说的颜料。BET表面积是通过氮气分子在表面上的吸附/脱附进行的表面积测量。所用的设备是Nova, N-1000 (Quantachrome)。该技术将得到氮气分子能够吸附的总表面积。见B. D. Adkins和B. H. Davis的“氮气吸附和水银渗透结果的比较”，Adsorption Science Technology, Vol. 5., p. 76, 1988。用水银孔度仪进行的表面积测量是通过测量在压力下可以渗透的水

银的总体积进行的。然后用圆柱形气孔的假设从压入的体积计算表面积。两种测量的比值可以用来表征本发明的颜料。水银孔度仪用 Autoscan 33 (Quantachrome) 进行。如果在层离过程中不产生大量的细颗粒，进料和产品的 BET 表面积将是类似的。这可以通过下列事实解释：堆垛的 BET 表面积近似等于从片状颗粒的堆垛层离的颗粒的表面积。在用水银孔度仪进行表面积测量的情况下，在层离前后表面积将会有更急剧的增大。这是因为当粘土为堆垛形貌时，限制了水银的压入。如果颗粒完全层离，用这两种技术测得的表面积应该非常相似。

在实施例中，用一些标准产品作为在精细造纸中用作取代高不透明度的填料产品的比较基础。为了进一步比较，其它层离的和除矿泥的高岭土颜料被包括在实施例中。

所说的实施例还包括用含有粗的或细的堆垛的喂料得到的产品的制备及其性能，并表明了存在或不存在一次细颗粒的影响，以及存在一次或二次细颗粒的影响，这里二次细颗粒是通过层离或 Netzsch 研磨等单元操作产生的。

根据 Gunn 等人（上述的）专利的说明制造的产品也用作层离的颜料的对照物。在 Gunn 的专利（上述的）中，标准的 No. 3 粘土被层离成 No. 1 粘土的颗粒尺寸。这些产品与本发明的高印刷光泽颜料相比，具有明显较大的表面积，因为不从产品中除去一次或二次细颗粒。在该技术中，细颗粒对表面积有最明显的贡献是熟知的。

在 Georgia 中部发现的并用于说明性实施例中的典型的粗颗粒白色原料有下列特性：

50 ~ 60 重量%的颗粒小于 2 微米

40 ~ 45 重量%的颗粒小于 1 微米

25 ~ 35 重量%的颗粒小于 0.5 微米

10 ~ 20 重量%的颗粒小于 0.3 微米

10 重量%或更少的颗粒小于 0.2 微米

平均颗粒尺寸在 1.7~1.95 微米范围内。

用 BET 分析得到表面积小于  $17\text{m}^2/\text{g}$ 。

该原料一般含有高含量的砂，所以要通过离心过程除砂。除砂后的原

料的典型特性是:

55 ~ 75 重量%的颗粒小于 2 微米

45 ~ 60 重量%的颗粒小于 1 微米

25 ~ 45 重量%的颗粒小于 0.5 微米

10 ~ 25 重量%的颗粒小于 0.3 微米

15 重量%或更少的颗粒小于 0.2 微米

平均颗粒尺寸在 0.55~0.90 微米范围内。

用 BET 分析得到表面积小于  $18\text{m}^2/\text{g}$ 。

在下面的实施例中，在固相含量为 20 ~ 30 % 之间的情况下，用玻璃珠在标准搅拌罐式层离机中进行层离。层离机的玻璃珠含量是 45 ~ 50 %。除了另外说明，在间歇系统中进行 30 分钟的层离。用标准的或圆盘喷嘴式离心机进行一次或二次细颗粒的去除（除矿泥）。在进行纸张填充研究的那些实施例中，用亚硫酸氢盐漂白所说的浆料以满足白度要求，并用硫酸（目标 pH 为 3.5）和明矾（6 磅/吨干粘土）絮凝以便过滤。用箱式过滤器进行下列实施例中的过滤。洗涤并用纯碱和聚丙烯酸盐（C-211）的混合物作分散剂重新分散所得的滤饼。接下来进行喷雾干燥。

在某些实施例中，用玻璃珠介质体积为 80 % 的 Netzsch 磨进一步层离所说的颗粒。在高固相含量（50 ~ 60 %）下进行所有的 Netzsch 研磨操作。通过絮凝/过滤低固相含量的浆料，然后用分散剂（如纯碱/苛性钠和聚丙烯酸盐的混合物）重新分散得到高固相含量的浆料。

#### 实施例 1A

在本实施例中，把一种除砂的白色粗颗粒原料层离成典型的 No. 2 粘土的颗粒尺寸。除砂的原料和层离试样的特性列于表 1。本实施例是层离生产带有一次和二次细颗粒的 No. 2 颜料的结果的示例说明。这种产品是根据 Gunn 等人（上述的）的说明制造的。

#### 实施例 1B

把实施例 1A 的喂料除矿泥以除去一次细颗粒，然后层离到约 80 % 的颗粒小于 2 微米。在与实施例 1A 相同的条件下进行所说的层离。所说的除矿泥并层离的产品的特性在表 1 中给出。该表中的数据表明通过在层离之前除矿泥得到了更高的层离指数；这说明在相同的层离指数下有更好的层

离速率。

实施例 1C

重复实施例 1B, 只是除去更多的矿泥。颗粒尺寸试验结果报告如下。所得的数据表明细颗粒的去除明显有助于增大层离指数。

层离机喂料的特性

实施例	颗粒尺寸分布, 在指定的微米以下的重量%					BET 表面积 m <sup>2</sup> /g	水银表面积 /BET 表面积的 比值
	2	1	0.5	0.3	0.2		
1A	69	56	39.4	23.5	14	15.6	0.56
1B	64.6	48.9	28.5	12.1	4.6	13.1	0.57
1C	62.7	46.5	25.1	9.6	3.5	12.7	0.56

层离机出来产品的特性

实施例	颗粒尺寸分布, 在指定的微米以下的重量%					BET 表面积 m <sup>2</sup> /g	水银表面积 /BET 表面积的 比值	层离指数
	2	1	0.5	0.3	0.2			
1A	82.9	67.3	44.6	24.4	12.8	16.2	0.50	13.9
1B	79.8	61.7	35.3	15	6.3	13.9	0.65	15.2
1C	80.5	62.3	35.8	14.6	5.9	13.5	0.68	17.8

实施例 2

对比

本实施例说明 No. 1 层离颜料的生产但不除去一次细颗粒或二次细颗粒。

除砂的原料具有下列特性:

60.4 重量%的颗粒小于 2 微米

46.3 重量%的颗粒小于 1 微米

27.2 重量%的颗粒小于 0.5 微米

14.5 重量%的颗粒小于 0.3 微米

7.4 重量%的颗粒小于 0.2 微米

平均颗粒尺寸为 1.20 微米。

使这种除砂原料的试样通过磁选。然后用酸-明矾絮凝、漂白到 GE 白度为 87 并过滤。用聚丙烯酸钠和纯碱的混合物作分散剂重新分散所得的滤饼。浆料的固相含量为 55 %。在 Netzsch 磨中研磨这种浆料到 86.4%的颗粒小于 2 微米。产品的特性为:

86.4 重量%的颗粒小于 2 微米

70.6 重量%的颗粒小于 1 微米

46.8 重量%的颗粒小于 0.5 微米

26.5 重量%的颗粒小于 0.3 微米

15.6 重量%的颗粒小于 0.2 微米

平均颗粒尺寸为 0.54 微米。

所说的颜料的表面积: 用 BET 测定为  $16.1\text{m}^2/\text{g}$ 。

水银孔度仪测得的表面积对 BET 测得的表面积之比为 0.88。

层离指数为 26.4。

这种颜料不能满足本发明的产品的颗粒尺寸分布要求。

### 实施例 3

评价了 ULTRACOTE<sup>®</sup>90 颜料, 这是一种用于工业充填用途的标准 No. 2 未层离高岭土颜料。用离心法从除砂的软质粘土原料中除去粗的堆垛到 80 %的颗粒小于 2 微米, 得到这种产品。

这种产品试样的特性为:

81 重量%的颗粒小于 2 微米

26 重量%的颗粒小于 0.3 微米

18 重量%的颗粒小于 0.2 微米

平均颗粒尺寸为 0.62 微米。

该颜料的表面积: 用 BET 分析测定为  $15.1\text{m}^2/\text{g}$ 。

该颜料的表面积: 用水银孔度仪测定为  $14.1\text{m}^2/\text{g}$ 。

用水银孔度仪测得的表面积与用 BET 测得的表面积之比为 0.93。

该产品的层离指数为 0。

该产品的白度为 90.1%。

#### 实施例 4

本实施例说明了除去粗的堆垛的原料的加工处理。然后进行层离并除去二次细颗粒。该产品的层离程度是最小的。

用浮选法对标准的软质粗粘土进行选矿, 然后进行离心分离使约 90 % 的颗粒尺寸为 2 微米, 并层离到 97 % 的颗粒小于 2 微米。从所说的颜料中除去一部分二次细颗粒。该产品的特性为:

94 重量% 的颗粒小于 2 微米

79 重量% 的颗粒小于 1 微米

40 重量% 的颗粒小于 0.5 微米

13 重量% 的颗粒小于 0.3 微米

4 重量% 的颗粒小于 0.2 微米

平均颗粒尺寸为 0.58 微米。

该颜料的表面积: 用 BET 分析测定为  $14.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

该产品的层离指数为 7。

随后把所说的试样漂白到白度为 90.5%, 然后絮凝和过滤。把所说的试样重新制成浆料并喷雾干燥。

#### 实施例 4B

在层离后把实施例 4 的颜料除去矿泥, 以除去几乎所有的胶体细颗粒。

该产品的特性为:

92.9 重量% 的颗粒小于 2 微米

73.9 重量% 的颗粒小于 1 微米

24.2 重量% 的颗粒小于 0.5 微米

2.9 重量% 的颗粒小于 0.3 微米

0 重量% 的颗粒小于 0.2 微米

平均颗粒尺寸为 0.67 微米。

该颜料的表面积: 用 BET 分析测定为  $11.6\text{m}^2/\text{g}$ 。

该产品的层离指数为 6。

#### 实施例 5

本实施例说明通过除去粗的堆垛, 然后除去一次细颗粒再进行层离的方法处理软质粘土的结果。

把标准的软质粗粘土离心分离到约 90% 的颗粒尺寸为 2 微米, 从所得的浆料中用离心机除去细颗粒。然后用标准的层离技术对所得的浆料进行层离, 该产品的特性为:

95.4 重量% 的颗粒小于 2 微米

81.4 重量% 的颗粒小于 1 微米

47.4 重量% 的颗粒小于 0.5 微米

17.4 重量% 的颗粒小于 0.3 微米

10.4 重量% 的颗粒小于 0.2 微米

平均颗粒尺寸为 0.51 微米。

该颜料的表面积: 用 BET 分析测定为  $14.3\text{m}^2/\text{g}$ 。

该颜料的表面积: 用水银孔度仪测定为  $13.3\text{m}^2/\text{g}$ 。

用水银孔度仪测得的表面积与用 BET 测得的表面积之比为 0.93。

该产品的层离指数为 7。

在**高强度磁选机**中处理所说的浆料并漂白到白度为 89.4%。然后进行包括过滤、洗涤和喷雾干燥的标准处理。

#### 实施例 5B

在层离后除去实施例 5 的颜料中的矿泥, 以除去几乎所有的胶体细颗粒。该产品的特性为:

90.0 重量% 的颗粒小于 2 微米

67.4 重量% 的颗粒小于 1 微米

15.4 重量% 的颗粒小于 0.5 微米

0 重量% 的颗粒小于 0.3 微米

0 重量% 的颗粒小于 0.2 微米

平均颗粒尺寸为 0.51 微米。

该颜料的表面积: 用 BET 分析测定为  $10.3\text{m}^2/\text{g}$ 。

该产品的层离指数为 6。

#### 实施例 6

本实施例说明通过在层离前除去一次细颗粒进行的原料的处理。在所说的处理过程中，层离产生了二次细颗粒。因此该产品含有二次细颗粒但是没有一次细颗粒。

把标准的白色粗粘土原料除砂到约 67 % 的颗粒小于 2 微米，然后除去一次细颗粒。所得的物料约 60 重量%的颗粒小于 2 微米，约 5 % 的颗粒小于 0.2 微米。把所得的物料进行浮选然后层离。该产品的特性为：

87.3 重量%的颗粒小于 2 微米

70.3 重量%的颗粒小于 1 微米

39.7 重量%的颗粒小于 0.5 微米

17.4 重量%的颗粒小于 0.3 微米

8.2 重量%的颗粒小于 0.2 微米

平均颗粒尺寸为 0.66 微米。

该产品的层离指数为 27。

随后把这种物料漂白到白度为 90.5%，然后絮凝和过滤。把滤饼用分散剂（C211 和纯碱的混合物）重新分散并在 Netzsch 磨中研磨到下列颗粒尺寸：

90.0 重量%的颗粒小于 2 微米

76.5 重量%的颗粒小于 1 微米

46.5 重量%的颗粒小于 0.5 微米

24.5 重量%的颗粒小于 0.3 微米

14.4 重量%的颗粒小于 0.2 微米

平均颗粒尺寸为 0.53 微米。

该颜料的表面积：用 BET 分析测定为  $16.8\text{m}^2/\text{g}$ 。

该产品的层离指数为 30。

注意这种产品不满足本发明的颗粒尺寸分布特性，虽然它有理想的层离指数。

#### 实施例 6B

把层离的产品稀释到 25 % 的固相含量，用离心机除去几乎所有的细颗

粒。该产品的特性为:

80.2 重量%的颗粒小于 2 微米  
54.3 重量%的颗粒小于 1 微米  
13.9 重量%的颗粒小于 0.5 微米  
0 重量%的颗粒小于 0.3 微米  
0 重量%的颗粒小于 0.2 微米  
平均颗粒尺寸为 0.90 微米。

再把这种物料层离到 85 % 的颗粒小于 2 微米。该产品的特性为:

85 重量%的颗粒小于 2 微米  
61 重量%的颗粒小于 1 微米  
19 重量%的颗粒小于 0.5 微米  
4 重量%的颗粒小于 0.3 微米  
0 重量%的颗粒小于 0.2 微米  
平均颗粒尺寸为 0.80 微米。

该颜料的表面积: 用 BET 分析测定为  $11.3\text{m}^2/\text{g}$ 。

该颜料的表面积: 用水银孔度仪测定为  $11.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

用水银孔度仪测得的表面积与用 BET 测得的表面积之比为 0.97。

#### 实施例 7

本实施例说明通过基本除去一次细颗粒然后层离并限制二次细颗粒的产生的方法进行的本发明的实践。

除砂的原料具有下列特性:

65.2 重量%的颗粒小于 2 微米  
51.1 重量%的颗粒小于 1 微米  
34.0 重量%的颗粒小于 0.5 微米  
20.9 重量%的颗粒小于 0.3 微米  
12.7 重量%的颗粒小于 0.2 微米  
平均颗粒尺寸为 0.95 微米。

使所说的除砂的原料通过一个离心机除去粗颗粒。所得的产品具有下列特性:

75.4 重量%的颗粒小于 2 微米

60.1 重量%的颗粒小于 1 微米  
41.6 重量%的颗粒小于 0.5 微米  
25.3 重量%的颗粒小于 0.3 微米  
15.4 重量%的颗粒小于 0.2 微米  
平均颗粒尺寸为 0.67 微米。

通过浮选除去这种物料中的着色杂质。用圆盘喷嘴式离心机除去一次细颗粒。除去一次细颗粒后的颜料具有下列颗粒尺寸分布：

60.9 重量%的颗粒小于 2 微米  
36.1 重量%的颗粒小于 1 微米  
10.2 重量%的颗粒小于 0.5 微米  
0 重量%的颗粒小于 0.3 微米  
0 重量%的颗粒小于 0.2 微米  
平均颗粒尺寸为 1.46 微米。

然后把这种浆料在标准层离机中进行层离得到 89.3%的颗粒小于 2 微米的层离颜料。该产品的特性为：

89.8 重量%的颗粒小于 2 微米  
67.8 重量%的颗粒小于 1 微米  
28.8 重量%的颗粒小于 0.5 微米  
9.5 重量%的颗粒小于 0.3 微米  
4.3 重量%的颗粒小于 0.2 微米  
平均颗粒尺寸为 0.71 微米。

该颜料的表面积：用 BET 分析测定为  $10.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

该颜料的表面积：用水银孔度仪测定为  $9.8 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

用水银孔度仪测得的表面积与 BET 测得的表面积之比为 0.94。

该产品的层离指数为 27.6。

#### 实施例 8A

在净矿物含量分别为 3、6、9、12%的情况下，对定重 50 # / 3300 平方英尺的 40% 软木 / 60% 硬木纸浆进行无木材充填研究，以说明在层离前除去一次细颗粒的优点。同时也包括工业的层离 No. 2 颜料 (NUFIL90)。NUFIL90 填料高岭土具有 80% 的颗粒小于 2 微米的颗粒尺寸分布，并含有

### 一次和二次细颗粒。

在本实施例中，比较了具有类似的颗粒尺寸分布但是含有和不含有一次细颗粒进行处理的两种颜料的性能。表 2 表示了所有的填料含量中用实施例 5 的颜料得到的不透明性比用实施例 4 的颜料的不透明性稍好。另一方面，实施例 4B 的颜料，与实施例 4 的颜料相比，颗粒尺寸分布要窄得多，在纸张中得到了明显更高的不透明性。可以总结为，具有类似颗粒尺寸分布的颜料，与不含一次细颗粒的层离颜料相比，含有一次细颗粒层离的颜料的性能较差。此外，颗粒尺寸分布越窄，颜料的不透明性能越好。

还可以进一步看出，本发明制造的颜料比标准的 No. 2 层离颜料产生更高的不透明性。

表 2

No. 2 层离颜料与制造的颜料的性能

净矿物含量, %	NUFIL 90; 不透明性, %	实施例 4; 不透明性, %	实施例 5; 不透明性, %	实施例 4B; 不透明性, %
0	66.5	66.5	66.5	66.5
3	69.1	69.0	69.5	69.2
6	71.4	71.5	72.1	71.7
9	73.6	73.9	74.4	74.2
12	75.5	76.1	76.5	76.6

### 实施例 8B

在颜料添加量分别为 50、100、150 磅/吨的情况下，对定重 35 # /3300 平方英尺的 30 % 软木/70 % 硬木纸浆进行无木材充填研究，以比较传统的 No. 2 颜料和实施例 5 制造的颜料的不透明性。

结果表明，在所有的填料量下，实施例 5 制造的颜料的性能明显比实施例 3 的颜料更好（表 3）。实施例 5B 的颜料比实施例 5 的颜料的不透明性更高（0.5 个百分点 ~ 1.1 个百分点）。与在实施例 8A 中一样，这个结果表明除去胶体细颗粒或使颗粒尺寸分别更窄在不透明性方面得到了意想

不到的增大。

表 3

No. 2 颜料与制造的颜料的比较

填充量, %	实施例 3; 不透明性, %	实施例 5; 不透明性, %	实施例 5B; 不透明性, %
0	71.6	71.6	71.6
2.5	72.5	72.9	73.5
5.0	73.7	74.2	75.1
7.5	75.3	75.5	76.6

### 实施例 8C

在净矿物含量分别为 4%、8% 和 12% 的情况下, 对定重 50 # / 3300 平方英尺的 40% 软木 / 60% 硬木纸浆进行无木材充填研究。比较的试样是实施例 4 和实施例 6 的试样。

表 4 中的结果表明实施例 4 和实施例 6 的颜料得到了类似的不透明性, 尽管二者的颗粒尺寸明显不同。与实施例 4 相比, 实施例 6 的颜料有更宽的颗粒尺寸分布和更高的层离指数。从前面的实施例可以总结出, 与除去了所有一次细颗粒的实施例 6 的颜料的颜料将有更好的性能。

表 4

用实施例 4 和实施例 6 的颜料作填料的纸张不透明性比较

净矿物含量, %	实施例 4; 不透明 性, %	实施例 6; 不透明 性, %
0	77.1	77.1
4	79.5	79.5
8	81.5	81.6
12	83.2	83.4

### 实施例 9

在灰分含量分别为 7.5%、10.5% 和 13.5% 的情况下, 对定重 50 # / 3300

平方英尺的 20 % 软木/80 % 硬木纸浆进行无木材充填研究。把根据本发明的实施例 7 的颜料与实施例 6 的颜料进行比较。

结果表明，在所有的填充量或灰分含量下，实施例 7 制造的颜料比实施例 6 的颜料的性能明显更好。

表 5

用实施例 6 和实施例 7 的颜料的纸张不透明性比较

% 灰分含量	实施例 6; 不透明性, %	实施例 7; 不透明性, %
0		
7.5	84.6	85.1
10.5	85.6	86.2
13.5	86.7	87.4

### 实施例 9B

本实施例说明用比实施例 9A 中所用纸张的定重低得多的纸张时，使用本发明的颜料的优点。

在灰分含量分别为 3.7、5.7、6.7 和 11.7 % 的情况下，对定重 34.5 # /3300 平方英尺的 20 % 软木/80 % 硬木纸浆进行无木材充填研究。把根据本发明制造的实施例 7 的颜料与实施例 6 的颜料比较。

结果表明，在所有的填充量或灰分含量下，实施例 7 制造的颜料比实施例 6 的颜料的性能明显更好。

表 6

在低定重纸张中，用实施例 6 和实施例 7 的颜料的不透明性比较

% 灰分含量	实施例 6; 不透明性, %	实施例 7; 不透明性, %
3.7	71.8	72.8
5.7	73.1	74.2
6.7	73.7	75.0
8.7	75.1	76.4

从这些实施例得到的一些重要结论为:

- 1、除去一次细颗粒可以改进颜料的遮光能力
- 2、颗粒尺寸分布范围越窄, 颜料的遮光能力越高
- 3、除去一次细颗粒得到更高的层离速度。