



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109311678 B

(45) 授权公告日 2022.08.30

(21) 申请号 201780038221.X

(22) 申请日 2017.06.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109311678 A

(43) 申请公布日 2019.02.05

(30) 优先权数据
16175825.5 2016.06.22 EP(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.12.19(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2017/064958 2017.06.19(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/220502 EN 2017.12.28(73) 专利权人 毕克化学有限公司
地址 德国韦瑟尔(72) 发明人 K·德沃克 H·考特勒
R·布雷尔(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所
11247
专利代理师 徐国栋 林柏楠(51) Int.Cl.
C01B 33/04 (2006.01) (续)(56) 对比文件
mangeng lu, et al., reaction mechanism
of unsaturated polyester system
containing thickeners.《European polymer
journal》.2000, (续)

审查员 申满满

权利要求书3页 说明书19页 附图1页

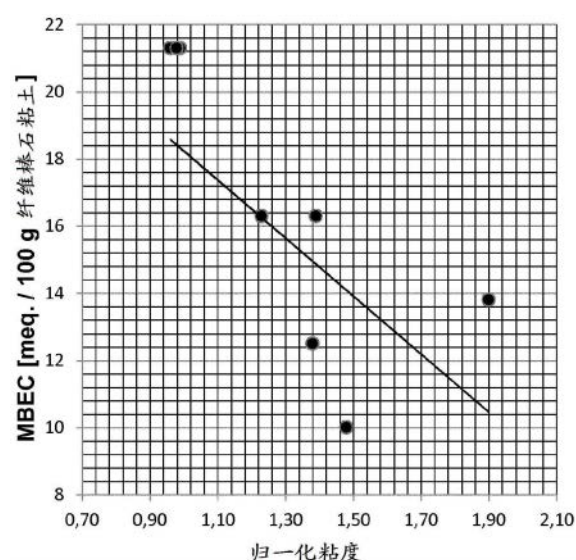
(54) 发明名称

制造增稠剂的方法以及因此产生的增稠剂
在高粘度含不饱和聚酯配制剂中的用途

(57) 摘要

本发明涉及至少一种包含或者由季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物组成的混合矿物有机粘土流变添加剂在包含至少一种不饱和聚酯的液体组合物中的用途,所述添加剂通过形成含水纤维棒石粘土淤浆(a),形成含水绿土粘土淤浆(b),将含水纤维棒石粘土淤浆(a)与含水绿土粘土淤浆(b)结合以形成组合粘土淤浆(c),将组合粘土淤浆(c)用一种或多种季烷基铵盐处理,将因此产生的季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物与含水介质分离而制备,其中含水纤维棒石粘土淤浆(a)通过(i.1)将一部分的选自海泡石和坡缕石的一种或多种纤维棒石粘土分散于含水介质中以形成分散体而形成,且含水绿土粘土淤浆(b)通过(ii.1)将一部分的一种或多种绿土粘土分散于含水介质中以形成分散体而形成,且组合粘土淤浆(c)中纤维棒石粘土内容物的重量超过绿土粘土内容物的重量;并且在进行步骤iii.以

前和/或在进行了步骤iii.以后使(i.1)和(ii.1)中形成的分散体经受高速流体剪切,且其中用于形成含水纤维棒石粘土淤浆(a)的一种或多种纤维棒石粘土显示出20毫摩尔亚甲蓝/100g (续)



[转续页]

[接上页]

(51) Int.Cl.

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 5/19 (2006.01)

C08J 3/20 (2006.01)

(56) 对比文件

董丙祥,孙海霞,孙根班.不饱和聚酯/粘土
纳米复合材料的制备与性能.《热固性树脂》
.2007,

(57) 摘要

一种或多种干燥状态的纤维棒石粘土以下的亚
甲蓝交换能力,亚甲蓝交换能力在通过100目美
国标准筛的一部分含水纤维棒石粘土淤浆上测
定,且在通过100目美国标准筛以前,纤维棒石粘

土淤浆具有粒度分布使得含水纤维棒石粘土淤
浆中所含至少90重量%纤维棒石粘土通过100目
美国标准筛。本发明还涉及生产混合矿物有机粘
土流变添加剂的方法,和因此生产的添加剂在液
体组合物中作为增稠剂的用途。

1. 至少一种包含季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物的混合矿物有机粘土流变添加剂在包含至少一种不饱和聚酯的液体组合物中的用途,所述混合矿物有机粘土流变添加剂通过以下步骤制备:

- i. 形成含水纤维棒石粘土淤浆(a),
- ii. 形成含水绿土粘土淤浆(b),
- iii. 将含水纤维棒石粘土淤浆(a)与含水绿土粘土淤浆(b)结合以形成组合粘土淤浆(c),
- iv. 将组合粘土淤浆(c)用一种或多种季烷基铵盐处理,
- v. 将因此产生的季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物与含水介质分离,

其中含水纤维棒石粘土淤浆(a)通过(i.1)将一部分的选自海泡石和坡缕石的一种或多种纤维棒石粘土分散于含水介质中以形成分散体而形成,

且

含水绿土粘土淤浆(b)通过(ii.1)将一部分的一种或多种绿土粘土分散于含水介质中以形成分散体而形成,

且

其中组合粘土淤浆(c)中纤维棒石粘土内容物的重量超过绿土粘土内容物的重量;并且在进行步骤iii.以前和/或在进行了步骤iii.以后使(i.1)和(ii.1)中形成的分散体经受高速流体剪切;

并且

其中用于形成含水纤维棒石粘土淤浆(a)的一种或多种纤维棒石粘土显示出20毫摩尔亚甲蓝/100g一种或多种干燥状态的纤维棒石粘土以下的亚甲蓝交换能力,亚甲蓝交换能力在通过100目美国标准筛的一部分含水纤维棒石粘土淤浆上测定,并且在通过100目美国标准筛以前,纤维棒石粘土淤浆具有粒度分布使得含水纤维棒石粘土淤浆中所含至少90重量%纤维棒石粘土通过100目美国标准筛。

2. 根据权利要求1的用途,液体组合物进一步包含至少一种烯属不饱和单体。

3. 根据权利要求2的用途,至少一种烯属不饱和单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、二乙烯苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯和磷酸三烯丙酯及其混合物。

4. 根据权利要求1的用途,其中所述混合矿物有机粘土流变添加剂由季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物组成。

5. 一种生产包含季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物的混合矿物有机粘土流变添加剂的方法,所述方法的特征是:

- i. 形成含水纤维棒石粘土淤浆(a),
 - ii. 形成含水绿土粘土淤浆(b),
 - iii. 将含水纤维棒石粘土淤浆(a)与含水绿土粘土淤浆(b)结合以形成组合粘土淤浆(c),
 - iv. 将组合粘土淤浆(c)用一种或多种季烷基铵盐处理,
 - v. 任选将因此产生的季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物与含水介质分离,
- 其中:

含水纤维棒石粘土淤浆(a)通过(i.1)将一部分的选自海泡石和坡缕石的一种或多种纤维棒石粘土分散于含水介质中以形成分散体而形成,

且

含水绿土粘土淤浆(b)通过(ii.1)将一部分的一种或多种绿土粘土分散于含水介质中以形成分散体而形成,

且

其中组合粘土淤浆(c)中纤维棒石粘土内容物的重量超过绿土粘土内容物的重量;并且

在进行步骤iii.以前和/或在进行了步骤iii.以后使(i.1)和(ii.1)中形成的分散体经受高速流体剪切;

且

其中用于形成含水纤维棒石粘土淤浆(a)的一种或多种纤维棒石粘土显示出20毫摩尔亚甲蓝/100g一种或多种干燥状态的纤维棒石粘土以下的亚甲蓝交换能力,亚甲蓝交换能力在通过100目美国标准筛的一部分含水纤维棒石粘土淤浆上测定,并且在通过100目美国标准筛以前,纤维棒石粘土淤浆具有粒度分布使得含水纤维棒石粘土淤浆中所含至少90重量%纤维棒石粘土通过100目美国标准筛。

6.根据权利要求5的方法,其中所述混合矿物有机粘土流变添加剂由季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物组成。

7.根据权利要求5的方法,其中一种或多种纤维棒石粘土(i)的重量含量基于组合粘土淤浆中粘土的总重量为60-95重量%。

8.根据权利要求6的方法,其中一种或多种纤维棒石粘土(i)的重量含量基于组合粘土淤浆中粘土的总重量为60-95重量%。

9.根据权利要求5的方法,其中一种或多种绿土粘土(ii)的重量含量基于组合粘土淤浆中粘土的总重量为5-40重量%。

10.根据权利要求8的方法,其中一种或多种绿土粘土(ii)的重量含量基于组合粘土淤浆中粘土的总重量为5-40重量%。

11.根据权利要求5-10中任一项的方法,其中一种或多种绿土粘土选自锂蒙脱石、蒙脱石、膨润土、贝得石、皂石、硅镁石及其混合物。

12.根据权利要求11的方法,其中绿土粘土选自锂蒙脱石、皂石及其混合物。

13.根据权利要求5-10中任一项的方法,其中季烷基铵盐包含相同或不同的具有1-22个碳原子的直链或支化、饱和或不饱和烷基和选自氯、溴、甲基硫酸根、硝酸根、氢氧根、乙酸根、磷酸根及其混合物的抗衡离子部分。

14.根据权利要求11的方法,其中季烷基铵盐包含相同或不同的具有1-22个碳原子的直链或支化、饱和或不饱和烷基和选自氯、溴、甲基硫酸根、硝酸根、氢氧根、乙酸根、磷酸根及其混合物的抗衡离子部分。

15.根据权利要求13的方法,其中季烷基铵盐选自二甲基二-C₁₄₋₁₈烷基-氯化铵、甲基苄基二-C₁₄₋₁₈烷基-氯化铵、二甲基苄基C₁₄₋₁₈烷基氯化铵、二甲基C₁₄₋₁₈烷基2-乙基己基甲基硫酸铵及其混合物。

16.根据权利要求5-10中任一项的方法,其中在组合粘土淤浆中,矿物粘土混合物用约

5-80毫摩尔季烷基铵盐/100g粘土处理。

17. 根据权利要求15的方法, 其中在组合粘土淤浆中, 矿物粘土混合物用约5-80毫摩尔季烷基铵盐/100g粘土处理。

18. 根据权利要求5-10中任一项的方法, 其中在步骤(i.1)以后将含水淤浆(a), 以及在步骤(ii.1)以后将含水淤浆(b)通过至少100目美国标准筛筛分以除去粗糙颗粒。

19. 根据权利要求17的方法, 其中在步骤(i.1)以后将含水淤浆(a), 以及在步骤(ii.1)以后将含水淤浆(b)通过至少100目美国标准筛筛分以除去粗糙颗粒。

20. 根据权利要求5-10中任一项的方法, 其中通过使各个淤浆或淤浆混合物通过其上保持压差的窄间隙而使含水淤浆(a)和含水淤浆(b)经受高速流体剪切。

21. 根据权利要求19的方法, 其中通过使各个淤浆或淤浆混合物通过其上保持压差的窄间隙而使含水淤浆(a)和含水淤浆(b)经受高速流体剪切。

22. 通过根据权利要求5-21中任一项的方法得到的混合矿物有机粘土流变添加剂作为增稠剂的用途。

23. 根据权利要求22的用途, 其中混合矿物有机粘土流变添加剂作为增稠剂用于液体组合物中。

24. 根据权利要求23的用途, 其中液体组合物为液体有机组合物。

25. 根据权利要求24的用途, 其中液体有机组合物选自涂料、密封剂、粘合剂、石油钻井液、气体钻井液、模制化合物和除混合矿物有机粘土流变添加剂外仅包含一种或多种有机溶剂的液体有机组合物。

26. 根据权利要求24的用途, 其中液体有机组合物为复合材料。

27. 根据权利要求1-4和23-26中任一项的用途, 其中混合矿物有机粘土流变添加剂以基于液体组合物的总重量0.1-10重量%的量包含在内。

制造增稠剂的方法以及因此产生的增稠剂在高粘度含不饱和聚酯配制剂中的用途

[0001] 本发明涉及制造专用增稠剂的方法以及因此产生的增稠剂在高粘度含不饱和聚酯配制剂中的用途。本发明特别涉及因此产生的增稠剂在改进非水配制剂如含不饱和聚酯配制剂中的用途。

技术背景

[0002] 特别是在粘合剂、密封剂、涂覆剂和模制化合物以及非水基石油钻井液等领域中，需要主要通过选择粘合剂、溶剂以及颜料和/或填料的浓度调整稠度而定制这类体系的流变性能。然而，在许多情况下，借助上述组分调整至所需稠度不是足够的。在这类情况下，需要加入所谓的流变添加剂(即流变添加剂)。这样的作用可以是降低粘度用于较好的加工性或者提高粘度，后者在本发明中称为“增稠”。

[0003] 为了引用的目的，描述了许多不同的有机或无机增稠剂。

[0004] 常用于含水体系中的是纤维素醚、淀粉、天然水状胶体、合成生物聚合物、聚丙烯酸酯增稠剂、基于疏水改性聚合物的缔合增稠剂如聚醚、醚氨基甲酸酯、聚丙烯酰胺和碱性活化丙烯酸酯乳液或水溶胀性无机增稠剂。

[0005] 除有机增稠剂如蜡和触变树脂外，用于非水体系的典型流变添加剂包括无机增稠剂，例如氧化镁和氢氧化镁或者无定形二氧化硅和层状硅酸盐。

[0006] 在层状硅酸盐中，粘土材料通常用作增稠剂；在这些中，有机改性粘土材料(也称为有机粘土)用于本领域中。

[0007] 有机粘土广泛作为增稠剂，更尤其是触变胶用于有机溶剂或有机涂料体系如油漆和清漆以及复合物。它们通常以添加剂量，即10重量%或更小的量使用以改进液体有机体系的应用性能。这类增稠的含有机粘土的液体有机体系显示出触变或假塑性行为。这改进有机体系的储存稳定性。它防止储存期间体系中颜料和填料的反混合以及尤其是沉降。它保持有机体系为均匀的。

[0008] 使用有机粘土的另一目的是提高液体有机体系的抗流挂性。施涂于垂直表面上的油漆通常倾向于流下并且导致基质上液滴形成。在它们开始流下或者开始滴落以前，油漆仅能以一定的有限膜厚度施涂。这通常称为“流挂”。有机粘土可通过提高体系的粘度而降低流挂。粘度的提高可被认为在数秒至数分钟的时帧中体系的胶凝。

[0009] 有机粘土这样做的方式主要称为纸牌屋结构。有机粘土由片形式或针状假层状结构形式的粘土材料制成。将静止时的粘土片设想为本身以类似于纸牌屋的形状定向。该纸牌屋具有一定的稳定性，这提供胶凝和抗流挂性能。但是在通过上漆、喷雾等施涂期间移动时，该纸牌屋打破并且在施涂期间仅可见低表观粘度。在施涂以后，当液体上不存在强外力时，该纸牌屋在数秒至数分钟内恢复并在低剪切力下得到胶凝形式的粘度。这可通过流变仪测量，尤其是当在低剪切力，即流变仪旋转部分的低速下监控粘度时。那意指有机粘土在施涂期间不会太多地提高液体体系的表观粘度，而是由于强低剪切粘度输入，在施涂以后非常快地发生凝胶形成。

[0010] 有机粘土通常由无机粘土制备。天然粘土通常仅与溶剂差地相容。通常,它是亲水性的并且主要可悬浮于水中,很少可悬浮于多数有机溶剂中。因此,必须使粘土矿物的表面为疏水的。这通过粘土表面的有机涂覆进行。粘土矿物通常为带阴离子电荷的。最常用的方法是将阴离子粘土用阳离子表面活性剂,即季铵盐处理。两种离析物通常在水中反应。季铵到达粘土表面上的阴离子电荷并得到对这些电荷的强键合。此时使粘土表面疏水并且粘土失去水溶性。因此改性的粘土通常可悬浮于有机溶剂中,但很少可悬浮于水中。

[0011] WO-A-97/17398和US 6,036,765公开了用季烷基铵盐表面处理并包含相对于层状粘土混合物约50-95重量%选自海泡石和/或坡缕石的粘土矿物且包含相对于层状粘土混合物小于50重量%至少一种绿土的粘土混合物。一种或多种绿土可优选选自锂蒙脱石、蒙脱石、膨润土、贝得石、皂石、硅镁石及其混合物。两个出版物都没有描述具有低亚甲蓝交换能力的纤维棒石(hormite)粘土在制造本文产生的流变剂中的用途。

[0012] US 8,389,447 B2描述了用于提供给石油钻井液较小的温度相关流变性能的有机粘土添加剂。其中公开的添加剂基于锂蒙脱石有机粘土组合物和绿坡缕石有机粘土组合物的协同组合。在将因此处理的粘土混合以前,将两种粘土各自用至少两种不同的季铵盐处理,其中一种必须为烷氧基化季铵盐。

[0013] WO 2015/138407 A1还描述了用于油基钻井液基组合物中的预成型亲有机物质改性绿坡缕石和/或海泡石粘土与预成型亲有机物质改性膨润土粘土的混合物。然而,与WO-A-97/17398和US 6,036,765相反,与改性膨润土的混合物中改性绿坡缕石/海泡石的最优选量是非常低的且仅在约10重量%范围内。

[0014] 现有技术中所述增稠剂似乎在使用它们的体系中具有平均至良好的性能。然而,仍需要提供制造增稠剂的改进方法。使用因此产生的增稠剂应当导致非常可靠且主要显著提高的增稠效果,特别是在具体应用体系,例如广泛使用的含不饱和聚酯配制剂中,例如在涂料、密封剂、粘合剂、模制化合物、复合物和塑料中。

[0015] 含不饱和聚酯配制剂可被认为是半成品,其可基于结合的优选与可用作化学反应溶剂的烯属不饱和单体如苯乙烯或乙烯基甲苯共聚的双键而转变成交联产物。在含不饱和聚酯组合物中,粘度通常受至少两个因素影响。不饱和聚酯与烯属不饱和单体的混合产生含不饱和聚酯配制剂的粘度通常不理想的降低。为了对抗该效应,理想的是具有能够在将烯属不饱和单体加入含不饱和聚酯配制剂中时存在很少至无显著粘度降低或者甚至提高的方式提供给未混合的含不饱和聚酯配制剂增稠性能的增稠剂。在含不饱和聚酯树脂的液体组合物的储存形式中,混合物通常包含实际不饱和聚酯、作为交联剂的烯属不饱和单体以及稳定剂以提高储存稳定性。通常,为了起动不饱和聚酯与烯属不饱和单体之间的交联反应,仅在施涂以前不久将一种或多种引发剂加入该液体组合物中。在将引发剂与液体含不饱和聚酯组合物混合或混入其中以后,形成自由基并发生交联反应。该反应通常为放热的,导致温度的提高。初始温度提高通常与配制剂的粘度降低有关。然而,在稍后的阶段,当进行固化时,由于在不饱和聚酯和/或烯属不饱和单体之间的反应中形成的较大分子形成,粘度开始再次提高。因此,在不饱和聚酯与烯属不饱和单体的反应开始以后的初始粘度降低需要所用增稠剂格外高的性能。无论如何,需要避免的是即用配制剂的初始粘度降低导致不想要的流挂等。在填充和/或有色组合物如模制化合物或复合物中,较高的粘度可进一步防止分散的填料和/或颜料沉降。

[0016] 总之,本发明的发明人的目的是提供制造增稠剂的改进方法以及因此产生的增稠剂在液体含不饱和聚酯配制剂中的用途,对于给定量的流变添加剂显示出提高的粘度。发明人的另一目的是提供生产具有与现有技术水平已知的结构相关有机粘土添加剂相比更高的性能的有机粘土基流变添加剂的非常可靠的方法。

[0017] 概述

[0018] 上述目的通过提供制造包含或者由季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物组成的混合矿物有机粘土流变添加剂的方法实现,所述方法的特征是:i.形成含水纤维棒石粘土淤浆(a),

[0019] ii.形成含水绿土粘土淤浆(b),

[0020] iii.将含水纤维棒石粘土淤浆(a)与含水绿土粘土淤浆(b)结合以形成组合粘土淤浆(c),

[0021] iv.将组合粘土淤浆(c)用一种或多种季烷基铵盐处理,和

[0022] v.任选将因此产生的季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物与含水介质分离,其中:

[0023] 含水纤维棒石粘土淤浆(a)通过(i.1)将一部分的选自海泡石和坡缕石的一种或多种纤维棒石粘土分散于含水介质中以形成分散体而形成,

[0024] 且

[0025] 含水绿土粘土淤浆(b)通过(ii.1)将一部分的一种或多种绿土粘土分散于含水介质中以形成分散体而形成,

[0026] 且

[0027] 组合粘土淤浆(c)中纤维棒石粘土内容物的重量超过绿土粘土内容物的重量;且

[0028] 在进行步骤iii.以前和/或在进行了步骤iii.以后使(i.1)和(ii.1)中形成的分散体经受高速流体剪切;

[0029] 且

[0030] 其中用于形成含水纤维棒石粘土淤浆(a)的一种或多种纤维棒石粘土显示出20毫摩尔亚甲蓝/100g一种或多种干燥状态的纤维棒石粘土以下的亚甲蓝交换能力,亚甲蓝交换能力在通过100目美国标准筛的一部分含水纤维棒石粘土淤浆上测定,并且在通过100目美国标准筛以前,纤维棒石粘土淤浆具有粒度分布使得含水纤维棒石粘土淤浆中所含至少90重量%,更优选95重量%纤维棒石粘土通过100目美国标准筛。

[0031] 以上制造包含或者由季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物组成的混合矿物有机粘土流变添加剂的方法在本文中也称为“本发明方法”。

[0032] 本发明的另一目的是至少一种通过本发明方法得到的混合矿物有机粘土添加剂在液体组合物,优选非水液体组合物中作为增稠剂的用途。

[0033] 根据本发明生产的混合矿物有机粘土流变添加剂特别适于将包含至少一种不饱和和聚酯的液体组合物增稠。还证明因此生产的添加剂不仅适于提供给不饱和聚酯基配制剂,而且提供给其它优选非水体系如有机溶剂,包括不饱和有机溶剂如苯乙烯、不含不饱和和聚酯的液体有机组合物如非不饱和聚酯基涂料、粘合剂和密封剂以及亲有机物质油和/或气钻井液或者热塑性模制化合物和增强热塑性复合物等优秀的粘度。因此,除它们在将液体含不饱和聚酯组合物增稠中的优秀性能外,根据本发明生产的添加剂也提供给其它液体有机配制剂优异的增稠效果。在这类液体配制剂中作为增稠剂或者更尤其是作为触变剂的

用途也是本发明的目的。

[0034] 详述

[0035] 根据本发明方法制造混合矿物有机粘土流变添加剂

[0036] 本发明的一个主要目的是提供制造包含或者由季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物组成的本发明混合矿物有机粘土添加剂的方法,所述方法的特征是:

[0037] i.形成含水纤维棒石粘土淤浆(a),

[0038] ii.形成含水绿土粘土淤浆(b),

[0039] iii.将含水纤维棒石粘土淤浆(a)与含水绿土粘土淤浆(b)结合以形成组合粘土淤浆(c),

[0040] iv.将组合粘土淤浆(c)用一种或多种季烷基铵盐处理,和

[0041] v.任选将因此产生的季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物与含水介质分离,其中:

[0042] 含水纤维棒石粘土淤浆(a)通过(i.1)将一部分的选自海泡石和坡缕石的一种或多种纤维棒石粘土分散于含水介质中以形成分散体而形成,

[0043] 且

[0044] 含水绿土粘土淤浆(b)通过(ii.1)将一部分的一种或多种绿土粘土分散于含水介质中以形成分散体而形成,

[0045] 且

[0046] 组合粘土淤浆(c)中纤维棒石粘土内容物的重量超过绿土粘土内容物的重量;且在进行步骤iii.以前和/或在进行了步骤iii.以后使(i.1)和(ii.1)中形成的分散体经受高速流体剪切;

[0047] 并且

[0048] 其中用于形成含水纤维棒石粘土淤浆(a)的一种或多种纤维棒石粘土显示出20毫摩尔亚甲蓝/100g一种或多种干燥状态的纤维棒石粘土以下的亚甲蓝交换能力,亚甲蓝交换能力在通过100目美国标准筛的一部分含水纤维棒石粘土淤浆上测定,并且在通过100目美国标准筛以前,纤维棒石粘土淤浆具有粒度分布使得含水纤维棒石粘土淤浆中所含的至少90重量%,更优选95重量%纤维棒石粘土通过100目美国标准筛。

[0049] 在制造包含或者由季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物组成的本发明混合矿物有机粘土添加剂的以上一般方法的第一实施方案中,进行以下步骤:i.形成含水纤维棒石粘土淤浆(a),

[0050] ii.形成含水绿土粘土淤浆(b),

[0051] iii.将含水纤维棒石粘土淤浆与含水绿土粘土淤浆结合以形成组合粘土淤浆(c),

[0052] iv.将组合粘土淤浆(c)用一种或多种季烷基铵盐处理,

[0053] v.任选将因此产生的季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物与含水介质分离,

[0054] 其中:

[0055] 含水纤维棒石粘土淤浆(a)通过以下步骤形成:

[0056] (i.1)将一部分的选自海泡石和坡缕石的一种或多种纤维棒石粘土分散于含水介质,优选水中以形成分散体,

[0057] (i.2)任选将(i.1)中形成的分散体通过100目筛筛分以除去粗糙颗粒,和

- [0058] (i.3)使(i.1)或(i.2)中形成的分散体经受高速流体剪切;
- [0059] 含水绿土粘土淤浆(b)通过以下步骤形成:
- [0060] (ii.1)将一部分的一种或多种绿土粘土分散于含水介质,优选水中以形成分散体,
- [0061] (ii.2)任选将(ii.1)中形成的分散体通过100目筛筛分和/或将(ii.1)中形成的分散体或者通过100目筛筛分的分散体离心分离以除去粗糙颗粒,和
- [0062] (ii.3)使(ii.1)或(ii.2)中形成的分散体经受高速流体剪切;
- [0063] 且
- [0064] 组合粘土淤浆(c)中纤维棒石粘土内容物的重量超过绿土粘土内容物的重量;
- [0065] 且
- [0066] 其中用于形成含水纤维棒石粘土淤浆(a)的一种或多种纤维棒石粘土显示出20毫摩尔亚甲蓝/100g一种或多种干燥状态的纤维棒石粘土以下的亚甲蓝交换能力,亚甲蓝交换能力在通过100目美国标准筛的一部分含水纤维棒石粘土淤浆上测定,并且在通过100目美国标准筛以前,纤维棒石粘土淤浆具有粒度分布使得含水纤维棒石粘土淤浆中所含的至少90重量%,更优选95重量%纤维棒石粘土通过100目美国标准筛。
- [0067] 在分散步骤(i.1)和(ii.1)中,实现粒度降低。特别优选产生粒度分布使得基于各淤浆中的粘土总重量至少90重量%,更优选至少95重量%颗粒通过100目筛。这可例如适当地通过在分散步骤(i.1)和(ii.1)中使用溶解器装置,例如Cowles溶解器实现。如本文所用“目”根据美国标准目体系使用。根据美国标准目体系,100目美国标准筛具有149 μ m网孔。
- [0068] 在任筛分步骤(i.2)和(ii.2)中使用100目筛应当理解为使用“至少100目筛”。当然可甚至使用具有比149 μ m更小的网孔的网筛。然而,100目筛足以防止用于进一步粒度降低的装置损害。然而,由于保留在筛上的颗粒通常被抛弃,使用比100目筛更细的筛可导致不必要的收率损失。
- [0069] 分散步骤(i.1)和(ii.1)可优选如下进行。首先制备各粗粘土部分的粗糙磨料,这可通过任何常规压碎、粉化或粉碎方法实现。粗糙磨料的颗粒优选但未必具有小于5mm,更优选小于4mm,例如2-3mm的粒度,如果需要的话,这可通过将颗粒通过合适目筛确保。随后,优选将粗粉碎的粘土材料加入含水介质,优选水中,含水介质优选具有约45至约70 $^{\circ}$ C,甚至更优选约50至约65 $^{\circ}$ C,最优选约55至约60 $^{\circ}$ C的优选温度,以形成粘土悬浮液,即粘土淤浆。该淤浆的水含量基于淤浆的总重量通常为75-98重量%,更优选85-95重量%。优选通过任何常规溶解器,例如具有Cowles叶片的溶解器(即Cowles溶解器)将所得淤浆在高剪切下搅拌。高剪切搅拌时间通常不小于约30分钟,优选0.5-2小时。所得悬浮液包含细粘土颗粒,并且在任选通过100目筛筛分以前可用水,优选在上述温度范围内的温水进一步稀释。该进一步稀释的淤浆具有基于淤浆总重量通常为90-99重量%,更优选92-97重量%的水含量。
- [0070] 尽管分别纤维棒石粘土部分和绿土粘土部分中的纤维棒石和绿土粘土的粒度在该阶段不是特别关键的,在使粘土经受任何进一步均化、粉碎和/或研磨步骤以及必要的用季烷基铵盐处理以前,优选除去不通过100目筛的粗糙颗粒—即进行步骤(i.2)和(ii.2)。进行步骤(i.2)和(ii.2)导致不含粗糙颗粒并且因此避免损害用于进一步粒度降低的装置,例如磨机,如Manton-Gaulin磨的分散体。为促进步骤(i.2.)和(ii.2),筛分,即筛分可通过使用振动筛进行。

[0071] 如果进行步骤(i.2)和(ii.2),则因此产生的细粘土颗粒优选具有粒度分布使得溶解器处理的粘土总重量的至少90重量%,更优选至少95重量%通过100目筛。保留在筛上的粗砂基于溶解器处理的粘土的总重量应当优选不超过10重量%,更优选,它应当不超过5重量%。将粗砂抛弃,仅细粒的100目筛分的粘土部分用于进一步处理。在多数情况下,粗砂的量基于溶解器处理的粘土的总重量为小于5重量%,多数甚至小于3重量%。

[0072] 特别是在绿土粘土部分的情况下,对通过100目筛的粘土悬浮液的另一任选离心步骤可作为步骤(ii.2)的一部分用于通过分离并抛弃大颗粒而甚至进一步降低所述悬浮液中较大颗粒的量。

[0073] 任选通过100目筛和/或经受任何任选离心步骤的粘土淤浆中的粘土颗粒的进一步粒度降低以高速流体剪切方法(步骤(i.3)和(ii.3))进行。该进一步粒度降低优选通过使粘土淤浆经受高速流体剪切而实现,例如如EP 0220346A1所述。

[0074] 通过100目筛的纤维棒石和绿土粘土淤浆经受的高速流体剪切优选通过使可泵淤浆通过分散或胶体磨而进行,所述装置在本领域中通常称为“均化器”。“可泵性”可通过将分散体用含水介质,优选如步骤(i.1.)和(ii.1)中所用的含水介质,最优选水进一步稀释而确保。分散和胶体磨是本领域中熟知的,并且在“Chemical Engineers Handbook”, R.H.Perry和C.H.Chilton编辑,第5版,1973,McGraw Hill Book Company (New York)的第842和843页简单地讨论和表征。如该标准参考著作中所指出的,这类装置构成常用于分散和胶体操作的一类特殊磨机。这类磨机基于高速流体剪切原理操作。用于本发明的优选磨机的特征是包括或者限定窄间隙,在其上保持压差并且根据本发明,可泵淤浆通过其中。

[0075] 优选,步骤(i.3)和(ii.3)中所需的高速流体剪切通过使淤浆以高速度通过其上保持高压差的窄间隙而进行。该作用类型例如可在熟知的Manton-Gaulin磨中进行,所述装置有时称为“Gaulin均化器”或“MG磨”。在该装置的基本操作中,往复式正排量活塞式泵具有固定在泵排出口上的均化阀组件。仍未完全均化的淤浆以高压和低速度进入阀面积。当它通过阀上的窄孔(其为阀与阀座之间的封闭间隙区)时,它的速度提高至达到声波速度的水平。这提供用于降低的高剪切力,并且在所述装置中,这些力进一步执行,因为该高速度料流击中冲击环,在那里改变它的方向。就这点而言,进一步有意义的是美国专利No.3,348,778,M.I.Chin等人,其公开了Manton-Gaulin型装置在处理高岭土以改进随后由其形成的粘土-水体系的流变中的用途。就本发明而言,该专利有意义的是公开了关于所述磨机的某些有用装置以及其结构的其它细节。该专利还讨论了所述类型的磨机中提供的间隙,并且适当地观察到该间隙仅为约25 μ m至125 μ m,但在某些条件下可以为2.5mm一样大。

[0076] 在使用间隙配置的那些情况下,如在Manton-Gaulin磨机中,间隙上的所述压差优选为7,000kPa至56,000kPa,更通常14,000-35,000kPa。取决于设备的细节,可容易地使用高于56,000kPa的压力。

[0077] 所述淤浆通常包含基于淤浆的总重量多于85重量%水,更优选多于90重量%水,甚至更优选多于92重量%水,例如92-97或98重量%水。然而,如果存在合适的分散剂的话,固体含量可改变,并且在所述水平以上。然而,分散剂的使用通常不是优选的。主要要求是淤浆是可泵的,使得它能够经受上述高速流体剪切。

[0078] 除通过窄间隙如上述类型的Manton-Gaulin磨机中外,根据本发明,高速流体剪切也可通过使用基于定子和密间隔的转子的分散和胶体磨进行,其中在两个所述元件之间保

持高速旋转。在这种情况下,淤浆通过定子与转子之间的间隙而经受高速流体剪切。熟知的Greer磨为这类结构的一个实例,并且可用作本发明实践中的一个手段。在所述Greer磨中,窄间隙由固定的定子和在垂直围绕定子旋转的转子限定。待根据本发明处理的淤浆在压力下通过该间隙。

[0079] 用于进行高速流体剪切的其它手段讨论于Perry和Chilton的上述参考文献中。

[0080] 粘土淤浆根据本发明的步骤(i.3)和(ii.3)通过窄加压间隙得到与仅使用常规叶片或盘式混合机如Waring Blender或Cowles溶解器发生的根本不同的结果。这可通过对比在Cowles高速溶解器中对流体施加的剪切机制—如本发明方法的分散步骤(i.1)和(ii.1)中可使用的一与由Manton-Gaulin磨机施加的那些—如本发明方法的步骤(i.3)和(ii.3)中可使用的——而理解。

[0081] 在Cowles高速溶解器中,剪切通过叶片的粉碎作用(机械能)以及通过由层流产生的涂抹而施加于流体。在二者中,涂抹机制是更重要的,并且分散效率由搅拌设计构型(每分钟转数、叶片尺寸、容器尺寸和形状)决定。旋转湍流产生有效的混合,但最显著地,混合袋保持未分散。相反,层流方式可能未能提供有效的混合,而是彼此上的层流挂将任何颗粒块撕开,并得到有效的分散。另外,流体越粘,撕裂越有效,并且Cowles溶解器的效率随着粘度提高而提高。

[0082] 相反,Manton-Gaulin磨容许产物以非常高的压力和低速度进入膨胀阀。当产物进入阀与阀座之间的封闭间隙区时,速度快速提高至约300m/sec,由Bernoulli效应产生相应的压力降低。这容许形成气泡,当离开阀座区时产物速度降低时,所述气泡以极端的能量爆裂。这促进冲击波的产生,所述冲击波通过碰撞引起剪切;该方法称为气穴现象。与Cowles设备的行为相反,Manton-Gaulin磨机的效率随着由剪切波的快速散逸产生的粘度提高而降低。

[0083] 可显示出典型的Cowles溶解器中的剪切应力为约2013达因/cm²。这采取1.0g/cm³的流体密度和对于具有4英寸(10.2cm)叶片的溶解器而言,约2000cm/sec的圆周叶片速度。

[0084] 尽管Manton-Gaulin磨机不使用层流作为剪切机制,假定层模型可给出气穴现象时遭遇的剪切速率和剪切应力的上限。由于极端压力,可遭遇数量级层流应力的极端压力剪切。

[0085] 假定这个以及阀与阀座之间的合理距离(100μm),剪切速率可由制造商说明书估计为约 $2.9 \times 10^6 \text{ sec}^{-1}$ 。该剪切应力然后可显示为 8.8×10^7 达因cm⁻¹。

[0086] 从上述中,可总结出Cowles溶解器与Manton-Gaulin装置之间的至少以下区别:

[0087] 1.Manton-Gaulin磨机基于涉及极高颗粒速度和湍流的气穴原理操作。Cowles设备以低剪切速率以由层流产生的有效分散操作。

[0088] 2.Cowles分散器的效率随着粘度提高而提高;Gaulin设备的效率随着粘度提高而降低。

[0089] 3.悬浮液中的粘土颗粒在Gaulin设备中经历高得多的剪切应力和剪切速率,尽管这些不服从于直接计算。

[0090] 本发明中高速流体剪切的使用不仅在先前专利中所述提供关于绿土(步骤ii.3)的益处中,而且在海泡石和/或坡缕石(步骤i.3)的情况下都是重要的,该高速流体剪切用于将后者矿物中存在的另外“捆扎”类型的结构“解绑”。纤维棒石粘土作为针状结构存在,

由此单一的针形成针毡。在本发明上下文中，术语“解绑”意指单一针从针毡中个体化。

[0091] 在本发明方法的步骤iii.中，将如步骤i.和ii.中制备的粘土淤浆结合。在将淤浆结合以前，通过将10g各淤浆在130℃下干燥90分钟，其后冷却至室温而测定它们的粘土含量。待在步骤iii.中结合的在步骤i.和ii.中形成的淤浆的量取决于所得组合粘土淤浆(c)中纤维棒石粘土与绿土粘土的所需比。最小要求是组合粘土淤浆(c)中纤维棒石粘土含量超过绿土粘土含量。

[0092] 本发明方法的步骤iv.，即将组合粘土淤浆(c)用一种或多种季烷基铵盐处理优选在超过室温(即25℃)的温度下进行。优选的温度范围为40℃至淤浆在标准压力下的沸点温度，更优选40-80℃，甚至更优选50-70℃，例如60℃。

[0093] 优选在搅拌组合粘土淤浆(c)，例如搅拌淤浆下将一种或多种季烷基铵盐加入组合粘土淤浆(c)中。

[0094] 一种或多种季烷基铵盐的量相对于组合粘土淤浆(c)中的100g粘土通常为5毫摩尔至80毫摩尔，优选20-65毫摩尔，更优选30-55毫摩尔。如果混合矿物有机粘土添加剂意欲用于高温应用中，则更优选的范围为5-50毫摩尔，甚至更优选10-35毫摩尔季烷基铵盐/100g淤浆中的组合粘土。对于许多其它触变应用，使用约25-80毫摩尔，优选35-65毫摩尔季烷基铵盐/100g淤浆中的组合粘土。

[0095] 优选，将在步骤iv.中形成的因此产生的季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物与含水介质分离，如步骤v所述。分离可通过常用于将不溶性材料与周围液相分离的所有常规方式，例如过滤、离心等实现。最优选，将季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物滤出，优选由施加真空支持。优选将所得混合矿物有机粘土产物干燥，干燥最优选在升高的温度下，例如在40-80℃，更优选50-70℃，例如60℃的温度下进行。包含在所得季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物中的典型和可接受水分残留量基于季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物的总重量为10重量%以下，优选8重量%以下，甚至更优选6重量%以下，最优选4重量%以下，通常基于季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物的总重量为1或2重量%至6重量%。

[0096] 如果需要的话，例如为了更好地处理，可通过粉碎、研磨等使固体季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物颗粒的粒度降低。

[0097] 制造本发明混合矿物有机粘土添加剂的以上一般方法的第二实施方案与第一实施方案不同的是省略了步骤(i.3)和(ii.3)并且步骤(iii.)之后，在步骤(iv.)中将组合粘土淤浆(c)用一种或多种季烷基铵盐处理以前使组合粘土淤浆(c)经受高速流体剪切。高速流体剪切条件与上述相同。

[0098] 所有上述工艺步骤都可转移至工业规模生产。工业规模生产要求调整所用加工装置。例如，尤其为了干燥和研磨，以下一般方法适用于根据本发明方法生产的混合矿物有机粘土添加剂的工业规模生产：干磨、急骤干燥、流化床干燥、真空干燥、喷射磨干燥、转鼓干燥和房式干燥。在一些上述干燥方法中，包括联合研磨步骤，例如喷雾干燥。如果使用不具有联合研磨方法的干燥方法，则必须例如通过使用空气分级磨进行另外的研磨步骤。干燥温度可单独地调整以实现所需水含量。过滤程序通常在压滤机中进行。含水纤维棒石粘土淤浆(a)和含水绿土粘土淤浆(b)的制造优选在环境温度下进行，而将组合粘土淤浆(c)用一种或多种季烷基铵盐处理优选在超过环境温度的温度下进行。优选的温度范围为40℃至淤浆在标准压力下的沸点温度，更优选40-80℃，甚至更优选50-70℃，例如60℃。

[0099] 根据本发明方法制备的混合矿物有机粘土流变添加剂

[0100] 尽管典型的有机粘土由一种粘土颗粒,例如膨润土或锂蒙脱石制成,本发明混合矿物有机粘土流变添加剂是不同的。通过设计,它们由几种粘土材料形成。它们由具有不同形状的颗粒的不同粘土形成。不同形状的粘土通常分别开采和提纯。至少在使表面疏水的步骤,将它们在一个反应容器中结合。

[0101] 这些混合矿物的独特形状有助于它们的独特性能。由于片状、带状和/或管状粘土的混合料,产物颗粒不能并列堆叠,并且与均匀片状常规有机粘土一样密实。各种颗粒不彼此接近。转化为应用性能,这意指混合矿物有机粘土流变添加剂中的颗粒可以比常规有机粘土中的颗粒更容易地彼此分离。这得到较快且较容易的分散,甚至比容易分散的常规有机粘土更容易。

[0102] 微观结构在宏观上可通过显示出与常规有机粘土相比较低的容积密度可见。但是与热解法二氧化硅相比,密度仍然高得多。甚至对于赋予热解法二氧化硅类似性能的混合矿物有机粘土流变添加剂,由于它们较高的密度,更容易处理它们。混合矿物有机粘土流变添加剂是较少起灰尘的并且在袋子和仓库中需要较小的空间。

[0103] 除“常规”混合矿物有机粘土流变添加剂的上述优越性能外,通过本发明方法生产的混合矿物有机粘土流变添加剂提供与“常规”流变添加剂相比甚至更高的增稠效果以及特别是更高的触变效果。这对混合矿物有机粘土流变添加剂制造方法中所用具体纤维棒石粘土的选择而言是特别真实的。其中所用纤维棒石粘土具有低亚甲蓝交换能力,如下文中会更详细地描述的。

[0104] 本发明的目的还有包含或者由季烷基铵盐处理的矿物粘土混合物组成的混合矿物有机粘土添加剂。

[0105] 本发明方法中所用纤维棒石粘土

[0106] 纤维棒石粘土属于页硅酸盐组。待用于制造本发明混合矿物有机粘土流变添加剂的一种或多种纤维棒石粘土为海泡石和/或坡缕石(也称为绿坡缕石)。

[0107] 在两种所述纤维棒石粘土中,海泡石优选用于本发明。海泡石和坡缕石包含组成的连续二维四面体片,但它们不同于其它层硅酸盐的是缺乏连续八面体片。这些矿物结构的其它细节,包括海泡石与坡缕石的两种理想化结构之间的结构区别可在“Developments in Palygorskite-Sepiolite Research”,Galán和Singer,Elsevier,2011中找到。

[0108] 两种纤维棒石粘土具有非常类似的理想化结构。本质上,海泡石和坡缕石与理想化结构不同,但通常可以容易地直接表征。根据近来的文献,海泡石与坡缕石之间不存在组成间隙,但是相反,理想化结构之间存在连续系列的矿物(Galán和Singer,“Developments in Palygorskite-Sepiolite Research”,Elsevier,2011,第49-51页,特别是第51页的图8)。

[0109] 本文所用海泡石和坡缕石为可在世界上相同的采矿场地或不同的采矿场地开采的粗粘土材料。这类材料不可避免地包含一些杂质如石英或白云石。如本文所用术语“海泡石”和“坡缕石”应当理解指优选原料中包含至少90重量%,更优选至少95重量%,甚至更优选至少97重量%,最佳地至少99重量%各纤维棒石粘土形态的原料。在矿物学中,粉末X射线衍射图是用于通过粉末X射线衍射图中这些杂质的特性反映的存在而检测海泡石和坡缕石中的结晶杂质的典型工具。因此,可容易地检测石英、方石英、方解石、白云石等杂质,因

为它们在粉末X射线衍射图中显示出在与海泡石和坡缕石试样不同的2θ值处的特性反映。

[0110] 待用于本发明上下文中的纤维棒石粘土具有非常低的亚甲蓝交换率。粘土与阳离子互相作用或者反应的能力与亚甲蓝交换率之间存在相关性,因为亚甲蓝本身在氮原子上具有正电荷。然而,它不是季铵盐。

[0111] 在研究粘土与阳离子相互作用的能力时,亚甲蓝在粘土上的吸附一般是普遍使用的方法。关于该领域的许多科学出版物关注绿土粘土。然而,几个作者还研究了海泡石和坡缕石上的亚甲蓝吸附,如例如Rytwo, *Clays and Clay Minerals*, 46 (3), 340-348, 1998, “Adsorption of Monovalent Organic Cations on Sepiolite: Experimental Results and Model Calculations”, 或者Shariatmadrari等人, *Clays and Clay Minerals*, 47 (1), 44-53, 1999, “Sorption of Selected Cationic and Neutral Organic Molecules on Palygorskite and Sepiolite”。关于如何测定本发明所用纤维棒石粘土的亚甲蓝交换能力的详细描述在本发明的实验部分找到。

[0112] Galán and Singer在“Developments in Palygorskite-Sepiolite Research”, Elsevier, 2011, 第367中提到Rytwo等人, “Adsorption of Monovalent Organic Cations on Sepiolite: Experimental Results and Model Calculations”, *Clays and Clay Minerals*, 46 (3), 340-348, 1998关于以达57毫摩尔/100g海泡石粘土的量的海泡石上的亚甲蓝吸附实验结果。

[0113] 本发明的发明人还进行了对不同海泡石粘土试样(由西班牙的一个采矿场地得到)的一些分析并发现约10至约46毫摩尔/100g来自该采矿场地的海泡石粘土的亚甲蓝交换率。然而,不是所有由该采矿场地得到的纤维棒石粘土被证明适用于本发明方法中。相反,证明仅具有20毫摩尔亚甲蓝/100g一种或多种干燥状态的纤维棒石粘土以下的亚甲蓝交换能力的这类纤维棒石粘土导致具有所需流变效果的添加剂。如本申请中所用术语“一种或多种干燥状态的纤维棒石粘土”指当将10g淤浆试样在130℃下干燥90分钟时由含水纤维棒石粘土淤浆(a)得到的干纤维棒石粘土内容物。

[0114] 在本发明上下文中,甚至进一步优选一种或多种纤维棒石粘土具有至多18毫摩尔/100g一种或多种干燥状态的纤维棒石粘土或者甚至仅至多17毫摩尔/100g一种或多种干燥状态的纤维棒石粘土的亚甲蓝交换能力。亚甲蓝交换能力的优选范围为5-18,甚至更优选8-17,最优选10-17毫摩尔/100g一种或多种干燥状态的纤维棒石粘土。

[0115] 尽管绿土粘土通常具有高亚甲蓝交换能力并且常用于生产有机粘土,惊讶的是当—在本发明添加剂的制备中——一种或多种绿土粘土与仅具有低亚甲蓝交换能力的这类一种或多种纤维棒石粘土组合时,仅本发明这类添加剂显示出上述流变效果。

[0116] 考虑本说明书的引言现有技术部分中所解释的,上述发现甚至是更惊讶的。一般而言,低程度的有机改性降低用于非水配制剂中的天然粘土的相容性。通常,本领域技术人员努力改进天然粘土与有机物质相互作用或反应的能力。有时这通过用疏水性烷氧基硅烷将这类粘土改性而进行。

[0117] 相反,在本发明中,没有寻求用大量疏水性基团装配纤维棒石粘土,而是使用本身显示出与疏水性化合物如季烷基铵盐相互作用的低倾向的这类纤维棒石粘土。而是,本领域技术人员通常预期具有高亚甲蓝交换能力的纤维棒石粘土是优选的。

[0118] 如本文所用,术语“一种或多种纤维棒石粘土部分”等于术语“包含或者由一种或

多种纤维棒石粘土组成的纤维棒石粘土部分”。该一种或多种纤维棒石粘土部分因此区别于“一种或多种绿土粘土部分”，即“包含或者由一种或多种绿土粘土组成的绿土粘土部分”。

[0119] 术语“一种或多种纤维棒石粘土”应当以宽泛意义理解，并且包括不同类型的纤维棒石粘土的可能存在，即海泡石和坡缕石的存在，但它还包括一类粘土的不同批料，例如不同的海泡石粘土批料或不同的坡缕石粘土或者其混合物的存在。同样适用于术语“一种或多种绿土粘土”。

[0120] 如本文所用术语“不同批料”包括那些批料来自不同的采矿场地或者来自一个采矿场地内的不同采矿工作位置。

[0121] 如果纤维棒石粘土的不同批料包含在纤维棒石粘土部分中，则最优选纤维棒石粘土部分中所含纤维棒石粘土的各个批料满足显示出20毫摩尔亚甲蓝/100g干燥状态的纤维棒石粘土批料以下的亚甲蓝交换能力的要求。然而，纤维棒石粘土部分中所含纤维棒石粘土的一个或多个批料也可位于该要求之外，即显示出大于或等于20毫摩尔亚甲蓝/100g干燥状态的纤维棒石粘土批料的亚甲蓝交换能力，条件是纤维棒石粘土部分整体上满足显示出20毫摩尔亚甲蓝/100g干燥状态的纤维棒石粘土批料以下的亚甲蓝交换能力的要求。

[0122] 如果不同的纤维棒石粘土批料包含在一种或多种纤维棒石粘土部分中且那些批料中的一个或多个显示出大于或等于20毫摩尔亚甲蓝/100g干燥状态的纤维棒石粘土批料的亚甲蓝交换能力，则这类批料优选应当显示出30毫摩尔亚甲蓝/100g干燥状态的纤维棒石粘土批料以下的亚甲蓝交换能力，甚至更优选这类批料应当显示出25毫摩尔亚甲蓝/100g干燥状态的纤维棒石粘土批料以下的亚甲蓝交换能力，最优选这类批料显示出22毫摩尔亚甲蓝/100g干燥状态的纤维棒石粘土批料以下的亚甲蓝交换能力。

[0123] 如果不同的纤维棒石粘土批料包含在一种或多种纤维棒石粘土部分中并且那些批料中的一个或多个位于纤维棒石粘土部分显示出20毫摩尔亚甲蓝/100g干燥状态的纤维棒石粘土批料以下的亚甲蓝交换能力的要求之外，如前一段中所述，则优选满足显示出20毫摩尔亚甲蓝/100g干燥状态的纤维棒石粘土批料以下的亚甲蓝交换能力的一种或多种纤维棒石粘土批料以基于纤维棒石粘土部分的总重量至少25重量%，更优选至少30重量%，甚至更优选至少35重量%，甚至更优选至少40重量%，甚至更优选至少50重量%，甚至更优选至少60重量%，甚至更优选至少75重量%，最优选至少80重量%的最小量包含在纤维棒石粘土部分中。

[0124] 然而，如果例如在具体应用中需要额外好的增稠效果，则可能需要仅使用在纤维棒石粘土部分显示出20毫摩尔亚甲蓝/100g干燥状态的纤维棒石粘土批料以下的亚甲蓝交换能力的所需范围内的纤维棒石粘土批料或者至少使用基于纤维棒石粘土部分的总重量高量的这类批料。如果不是所有纤维棒石粘土批料满足关于整个纤维棒石粘土部分设置的要求，则为了进一步改进添加剂的增稠质量，应当考虑仅使用接近关于整个纤维棒石粘土部分的要求的在关于整个纤维棒石粘土部分设置的要求之外的这类批料，即仅轻微在该要求之外的那些。

[0125] 通常，如本发明所述测试待用于i.形成含水纤维棒石粘土淤浆(a)中的纤维棒石粘土部分的试样。基于测试结果，满足以上要求的纤维棒石粘土材料用于本发明制造方法中。

[0126] 本发明方法中所用绿土粘土

[0127] 如本说明书中所用,术语“绿土粘土”指具有膨胀晶格的一般类别的粘土矿物,蛭石除外。这包括由蒙脱石、贝得石和绿脱石组成的二八面体绿土,以及包括皂石、锂蒙脱石和锌蒙脱石的三八面体绿土。还包括合成,例如通过如US 3,252,757;US 3,586,468;US 3,666,407;US 3,671,190;US 3,844,978;US 3,844,979;US 3,852,405;和US 3,855,147所述水热方法制备的绿土粘土。

[0128] 优选,绿土为选自锂蒙脱石、蒙脱石、膨润土、贝得石、皂石、硅镁石及其混合物的天然或合成粘土矿物。特别优选的绿土为皂石和锂蒙脱石。以其含水淤浆形式的纤维棒石粘土和绿土粘土的混合物

[0129] 在用季烷基铵盐处理以前,将一种或多种纤维棒石粘土和一种或多种绿土粘土以含水淤浆的形式以该比混合,使得基于粘土的总重量,一种或多种纤维棒石粘土的重量超过一种或多种绿土粘土的重量。各淤浆中所含粘土的重量可通过将一部分各淤浆(例如10ml)在130℃下干燥90分钟而测定。干残余物为相对于干燥以前淤浆的重量(例如10ml),所含粘土的量。

[0130] 最优选,不是其它粘土,而是纤维棒石和绿土粘土包含在组合粘土淤浆中,尽管可能包含杂质。如果包含杂质,则其量应当优选基于组合粘土淤浆中粘土的总重量不超过10重量%,甚至更优选5重量%,甚至更好地,3重量%,最优选量应当不超过1重量%。

[0131] 优选,组合粘土淤浆中一种或多种纤维棒石粘土的量基于组合粘土淤浆中粘土的总重量为大于50重量%至95重量%,甚至更优选60-90重量%,最优选75-85重量%。

[0132] 优选,组合粘土淤浆中一种或多种绿土粘土的量基于组合粘土淤浆中粘土的总重量为5-50重量%,甚至更优选10-30重量%,最优选15-25重量%。

[0133] 最优选,组合粘土淤浆中一种或多种纤维棒石粘土的量为75-85重量%,同时一种或多种绿土粘土的量为15-25重量%,都基于组合粘土淤浆中粘土的总重量。

[0134] 以上重量%范围适用,而不管纤维棒石粘土部分仅包含一类纤维棒石粘土如海泡石,还是包含多于一类纤维棒石粘土。优选纤维棒石粘土部分仅包含海泡石粘土。

[0135] 以上重量%范围适用,而不管绿土粘土部分仅包含一类绿土粘土如皂石或锂蒙脱石,还是包含多于一类绿土粘土,如皂石和锂蒙脱石的混合物。优选,绿土粘土部分仅包含皂石或锂蒙脱石粘土。

[0136] 以上量应当理解在用季烷基铵盐处理以前。

[0137] 如本发明方法中所用的季烷基铵盐

[0138] 用于处理组合粘土淤浆中的粘土的季烷基铵盐优选包含含有相同或不同的具有1-22个碳原子的直链和/或支化、饱和和/或不饱和烷基和/或具有6-14,优选6-10个碳原子的芳族基团,优选苕基的季烷基铵盐,由此抗衡离子部分优选选自卤素如氯和溴、甲基硫酸根、硫酸根、硝酸根、氢氧根、乙酸根、磷酸根及其混合物,最优选氯、溴和甲基硫酸根。用一种或多种季铵盐“处理”粘土混合物包括化学反应以及物理和/或化学吸附。

[0139] 特别优选的季烷基铵盐可由通式 $(C_{1-10}\text{烷基})_n (C_{12-22}\text{烷基})_m (\text{苕基})_p N^+X^-$ 描述,其中 $n+m+p=4$ 且 $n=1,2$ 或 3 , $m=1$ 或 2 , $p=0$ 或 1 , 且 X^- = 卤素、硫酸根、硝酸根、氢氧根、乙酸根或磷酸根,优选氯、溴或甲基硫酸根。尤其优选的季烷基铵盐为二甲基二 $(C_{14-18}\text{烷基})$ 氯化铵、甲基苕基二 $(C_{14-18}\text{烷基})$ 氯化铵、二甲基苕基 $(C_{14-18}\text{烷基})$ 氯化铵和二甲基(2-乙基己基)

(C₁₄₋₁₈烷基)硫酸铵、三甲基(C₁₄₋₁₈烷基)氯化铵以及优选选择中两种或更多种的混合物。以上C₁₄₋₁₈烷基优选为氢化牛脂烷基。

[0140] 最优选苜蓿基-二氢化牛脂-甲基氯化铵和二甲基-二氢化牛脂氯化铵及其混合物。如果使用二者的混合物,则甚至更优选使用基于苜蓿基-二氢化牛脂-甲基氯化铵和二甲基-二氢化牛脂氯化铵的总量大于50重量%,如60、70、75或80重量%的量的苜蓿基-二氢化牛脂-甲基氯化铵。

[0141] 通常将组合粘土淤浆中的粘土用5-80毫摩尔季烷基铵盐/100g粘土处理。如果有有机粘土用于高温应用如钻井液,但不限于那些,则更优选的范围为5-50毫摩尔,甚至更佳地,10-35毫摩尔季烷基铵盐/100g粘土混合物。对于许多其它触变应用,使用约25-80毫摩尔,优选35-65毫摩尔季烷基铵盐/100g淤浆中的粘土的范围。

[0142] 可调整用量以适于组合粘土淤浆,即包含纤维棒石和绿土粘土部分的淤浆的阳离子交换能力,并且应当优选为所述粘土淤浆的阳离子交换能力的至少75%。

[0143] 本发明用途

[0144] 本发明的又一主要目的是至少一种通过本发明方法得到的混合矿物有机粘土添加剂在液体组合物,优选甚至更优选包含至少一种不饱和聚酯的非水液体组合物中作为增稠剂的用途。

[0145] 用于本发明的含不饱和聚酯配制剂

[0146] 含不饱和聚酯配制剂根据定义包含至少一种不饱和聚酯。术语“不饱和聚酯”与不饱和聚酯(UP)和不饱和聚酯树脂(UP树脂)领域的技术人员的理解一致。因此,术语“不饱和聚酯树脂”在本文中应当理解为由聚酯组成的反应树脂,其中至少一种形成聚酯的组分,即主要多价醇以及优选主要多价羧酸为烯属不饱和的,并且其可与单体可聚合化合物共聚。换句话说,本发明的“不饱和聚酯”需要包含适于与烯属不饱和单体反应的一个或多个烯属不饱和碳碳双键。优选,将至少一种不饱和聚酯与用作交联剂的至少一种烯属不饱和单体混合。固化反应为至少一种烯属不饱和单体与不饱和聚酯的双键的共聚。优选将不饱和聚酯与烯属不饱和单体混合,因为未混合的不饱和聚酯通常在环境温度下是易碎的并且难以处理。因此,只要不饱和聚酯在装置中合成,优选将它们以熔融或液态与烯属不饱和单体混合。含不饱和聚酯配制剂下面的交联原理可优选理解为含有双键的优选线性不饱和聚酯与单体可聚合化合物,例如烯属不饱和单体的反应。在聚合引发剂的存在下的这一键合称为共聚。如果键仅由一个单位的烯属不饱和单体或者由单体的链形成的话,它取决于一般固化条件以及不饱和聚酯与烯属不饱和单体之间的使用比。关于其它信息,参考Kittel “Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen”,第2卷,第2版,1998,第473-485页。

[0147] 优选烯烃不饱和的量为10-75个烯基团/100个酯基团。烯烃不饱和优选衍生自羧酸,尽管二醇也可以是不饱和的。典型的二醇为乙二醇和丙二醇。典型的不饱和酸包括马来酸、富马酸和邻苯二甲酸或者这些酸的酐,如下文中更详细地描述的。这类聚酯通过常规酯化技术制备。优选,用于制备聚酯组合物的不饱和聚酯具有约400-10,000的重均分子量(通过凝胶渗透色谱法测定),以及优选20-45mg KOH/g聚酯的酸值。

[0148] 用于本发明中的不饱和聚酯

[0149] 一般而言,不饱和聚酯可根据醇酸树脂的合成而合成。特别地,作为熔体缩合的变量的共沸酯化变得重要,尤其是对于敏感的原料。为除去反应期间形成的水,甲苯和二甲苯

可用作夹带剂。由于所用单体为不饱和化合物,反应必须在排除大气氧下,优选在惰性气体气氛中进行以避免起始化合物过早聚合。酯化反应温度应当不超过150-200℃。聚合进程可通过酸值的测量和粘度的测量监控。通常,烯属不饱和单体,优选苯乙烯混入液体或熔融不饱和聚酯中。为避免过早聚合,优选将抑制剂,例如甲苯氢醌、氢醌或叔丁基儿茶酚加入烯属不饱和单体中,以及可能加入不饱和聚酯的熔体中。

[0150] 理论上能够聚合的必需碳-碳双键可存在于两种起始组分,二羧酸以及二醇组分中。但技术上重要的仅是其中碳-碳双键存在于二羧酸中的这类不饱和聚酯树脂。优选,马来酸和富马酸作为二羧酸用于生产不饱和聚酯,其中马来酸优选以酐形式使用。鉴于经济原因,马来酸或马来酸酐是最有利的二羧酸。与使用马来酸相比,使用富马酸产生具有较高机械强度和耐化学品性的产物。另外,富马酸比马来酸更具反应性。较不通常,然而,原则上例如中康酸、柠康酸和衣康酸也适用作不饱和二羧酸。

[0151] 由于具有高量的碳-碳双键的不饱和聚酯会产生高度交联的网络,所得产物倾向于为易碎的。因此,通常不仅不饱和二羧酸用于合成不饱和聚酯,而且饱和脂族或饱和脂环族二羧酸和/或芳族二羧酸用于调整交联产物的性能。

[0152] 邻苯二甲酸及其酐特别适于作为芳族二羧酸用于生产具有良好弹性的交联聚酯。此外,此处特别优选在生产硬质(duromeric)合成材料中使用邻苯二甲酸及其酐。

[0153] 作为用于生产不饱和聚酯的醇组分,几乎仅使用二醇,因为较高官能醇,例如三醇会导致通常具有太高粘度的高度交联产物。因此,仅使用二醇在生产不饱和聚酯中是优选的。

[0154] 二醇优选选自1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、乙二醇、二甘醇、二丙二醇、三甘醇、新戊二醇、2-甲基-2-乙基-1,3-丙二醇、水合双酚A和烷氧基化双酚。

[0155] 用于不饱和聚酯的烯属不饱和单体

[0156] 术语烯属不饱和单体描述包含碳-碳双键的那些单体。例如,碳-碳双键可以以乙烯基、烯丙基、丙烯酸酯基团、甲基丙烯酸酯基团的形式存在或者存在于单体的非末端区域。优选,烯属不饱和单体应当具有低蒸气压力,应当能够用作不饱和聚酯的溶剂并且应当很好地与不饱和聚酯共聚。

[0157] 优选,烯属不饱和单体选自苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、二乙烯苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、氰尿酸三烯丙酯和磷酸三烯丙酯。苯乙烯是最优选的烯属不饱和单体。

[0158] 通常,烯属不饱和单体的含量基于不饱和聚酯和烯属不饱和单体的和为20-50重量%,优选25-40重量%。

[0159] 用于含不饱和聚酯配制剂中的催化剂和引发剂

[0160] 两种组分:烯属不饱和单体和不饱和聚酯通过加入聚合引发剂而开始反应。作为常规固化(交联)的聚合引发剂,优选可例如使用适于通过其分解而形成起始基团的过氧化物和氢过氧化物。过氧化二苯甲酰、氢过氧化异丙苯和过苯甲酸叔丁酯代表了宽范围市售引发剂的实例。

[0161] 上述过氧化物或氢过氧化物的分解优选通过用某些金属盐的催化作用实现。特别地,由于其改变化合价的能力,钴盐可成功地用于促进自由基形成。胺,例如二甲基戊胺(DMAA)可用作备选或者与钴盐组合使用。它们的作用基于自由基形成氢转移。

[0162] 两组组分证明了在实践中是成功的。而高反应性胺通过固化方法而逐步耗尽,由此减轻其效果,钴盐以相对低初始反应性,但较好的彻底硬化而纯粹地催化起作用。因此,优选使用两种组分的混合物以确保最好的加工性能。

[0163] 根据本发明生产的混合矿物有机粘土流变添加剂的其它应用领域

[0164] 根据本发明方法生产的混合矿物有机粘土添加剂可用作增稠剂,更特别地,用作触变剂。

[0165] 根据本发明方法生产的混合矿物有机粘土添加剂通常用于多种液体有机组合物中。“组合物”在本发明上下文中为包含本发明添加剂和至少一种其它化学实体的配制剂。“液体组合物”在本发明上下文中为在其使用温度下为液态并且用根据本发明方法生产的添加剂补充的组合物。优选,液体有机组合物在40℃以下的温度下为液体,更优选它们在25℃(即室温)下为液体。“液体有机组合物”为包含根据本发明方法生产的添加剂和至少一种属于有机实体的其它化学实体的液体组合物。这类有机实体可例如为化合物或聚合物或者其混合物以及相互的混合物。除液体有机组合物中还可包含的不溶性成分如填料和颜料外,不同于本发明添加剂的有机实体优选以至少50重量%的量,更优选以60重量%的量,最优选以70重量%或更多的量包含在内。

[0166] 液体有机组合物的实例例如涂料、密封剂、粘合剂、石油钻井液、气体钻井液、复合材料如纳米复合物,和模制化合物,或者简单地,除流变添加剂外仅包含一种或多种有机溶剂的液体有机组合物。

[0167] 这类液体有机组合物包含基于液体有机组合物的总重量通常0.1-10重量%,更优选0.1-8重量%,甚至更优选0.5-5重量%的添加量的根据本发明方法生产的混合矿物有机粘土流变添加剂。

[0168] 常规有机粘土的大挑战是包含不饱和聚酯的组合物,例如涂料、粘合剂、密封剂、模制化合物和复合材料。特别地,包含烯属不饱和单体的不饱和聚酯涂料组合物通过低浓度预凝胶而给出使常规有机粘土的分散性最佳化的少数可能性。

[0169] 因此,其中常规有机粘土失败的典型体系是高固体体系,特别是不含在配制剂固化期间明显蒸发的溶剂的体系。

[0170] 尽管根据本发明方法生产的混合矿物有机粘土流变添加剂的作用在有问题的体系如本发明含不饱和聚酯的组合物中是最显著的,它们的增稠和触变作用当然不限于该具体体系。相反,使用根据本发明方法生产的混合矿物有机粘土流变添加剂实现的增稠以及更特别是触变作用当然在其它液体有机体系中或者简单地在有机溶剂中也发展。

[0171] 因此,发现除本发明的含不饱和聚酯树脂的组合物外,根据本发明方法生产的有机粘土产物在各种有机基体系中用作触变剂时显示出出乎意料且非常理想的性能。例如,当用于环氧树脂的胶凝中时,发现本发明添加剂可搅拌并直接分散于环氧树脂溶液中,并且提供非常满意的胶凝性能。环氧树脂每分子包含平均多于一个环氧乙烷环。它们可用所谓的硬化剂(也称为“固化剂”)通过环氧乙烷环与硬化剂的对环氧乙烷环呈反应性的官能团反应而固化。常用的环氧树脂通过使反应性苯酚、醇、酸和/或胺与表氯醇反应而形成。最通常地,环氧乙烷环以缩水甘油基的形式存在于环氧树脂中。通过表氯醇的反应而形成环氧树脂的反应性碱实体的数目几乎是无限的,产生大量技术上重要的树脂。此外,不饱和脂族和脂环族化合物可用例如过乙酸环氧化。

[0172] 根据本发明方法生产的添加剂通常以一定量用于涂料、粘合剂或密封剂组合物中使得最终组合物具有容许施涂但防止从即用配制剂施涂的表面上排出或者材料下垂的流动曲线。一般而言,本发明液体组合物包含基于即用涂料组合物的总重量0.1-10重量%,优选0.1-8重量%,甚至更优选0.5-5重量%的量。

[0173] 此外,根据本发明方法生产的流变添加剂在用于高温钻井液中时得到惊讶的结果。通过使用根据本发明方法生产的这类添加剂,可提供油基环境良性的钻井液组合物,其在达至少230℃的使用温度下具有稳定的高粘度和高凝胶强度。这类钻井液包含低毒可生物降解油载体以及根据本发明方法生产的添加剂作为增粘剂。

[0174] 根据本发明方法生产的添加剂可通过先前提及的专利中所述的任何方法以及与多种可聚合的聚合物如聚酰胺、环氧树脂、聚乙烯树脂、聚丙烯酰胺等一起用于制备纳米复合物。当用于复合物如纳米复合物中时,本发明添加剂产生复合物的机械和其它性能,包括拉伸强度、拉伸模量和挠曲模量方面出乎意料的改进,所有所述性能都是塑料和类似配制剂的非常明显的属性。

[0175] 现在通过实施例阐述本发明,所述实施例被认为是对本发明的说明且不是限定性的。除非另外相反地说明,所有份和百分数为重量计。

[0176] 制备实施例

[0177] 以下8种纤维棒石粘土试样为由西班牙的一个采矿场地得到的海泡石试样。试样通过室内X射线衍射控制矿物杂质。存在海泡石,坡缕石由围绕12.1埃的主峰(110)和一些较小的相关峰显示。结晶杂质的量通过X射线衍射(XRD)中的其材料特定峰值检测。所有试样中的结晶石英或白云石杂质的量低于0.2重量%的检测极限。

[0178] 亚甲蓝交换能力(MBEC)值的测定

[0179] 该方法描述本发明所用纤维棒石粘土吸附亚甲蓝染料的测量。一般而言,粘土的MBEC与阳离子交换能力(CEC)之间存在直线关系。

[0180] (1) 纤维棒石粘土淤浆通过将粗纤维棒石粘土研磨至约2-3mm(1/8"目)(磨机:Brown Direct Driven Pulverizer UD32,刮刀厚度:0.05英寸(1.27mm),Bico Brown International)的粗糙磨料而制备。在5加仑(18.93升)直边塑料桶(顶部:11.9英寸(30,2cm);底部:10.92英寸(27,7cm);总高度13.31英寸(33.8cm))中,在足以得到涡流的强搅拌下将850g磨碎粘土加入7930g热水(135°F,即57℃)中。用溶解器上的Cowles叶片将悬浮液以尽可能高的速度(4100rpm)搅拌1小时(Cowles Dissolver Model 1-VJ;4英寸(10.2cm) Cowles Hi Shear Impeller B0 4A0B,来自Morehouse Cowles)以便没有悬浮液在桶壁上损失,由此在该1小时的前五分钟内,15英寸(38.1cm)刮刀保持在桶壁上以充当挡板,其帮助淤浆较快地增稠。然后,在1小时步骤之后,混入另外8120g水。将该悬浮液在100目筛上筛分以除去粗糙颗粒。

[0181] (2) 如下制备亚甲蓝溶液(0.01N)。测量4000ml去离子水并倒入2加仑可密封容器中。加入0.85ml冰乙酸。随后加入1.18g无水乙酸钠。随后加入14.80g亚甲蓝(干)EM Basic Blue 9并将2加仑容器密封,良好地摇晃并在使用以前保持整夜。将溶液储存在暗处。

[0182] (3) 待用于试验的含水淤浆的量通过以下等式测定:

[0183] 纤维棒石粘土淤浆的克数 = $(0.4 \times 100) / \% \text{固体}$

[0184] (4) 称出所需克数的纤维棒石粘土淤浆放入Erlenmeyer烧瓶中并加入去离子水以

使淤浆和水的总体积等于90g。将烧瓶放在装配有2英寸磁棒的学生搅拌器上。调整速度以使磁棒可见的地方产生涡流。加入初始量的亚甲蓝溶液。该量应当为达到端点所需溶液总量的约80%。如果初始量是未知的,则亚甲蓝溶液以1ml的增量加入。在每次加入亚甲蓝溶液以后,将烧瓶的内容物混合1分钟。然后用搅拌棒取出一滴液体并放在滤纸上。当染料作为蓝色或绿宝石环围绕染料固体出现时,达到滴定的(初始)端点。在达到该端点以后,将溶液混合3分钟(在该时间期间,可以每分钟检查混合物)。如果端点消失,则加入另外的亚甲蓝溶液并将溶液再次混合3分钟(在该时间期间,可以每分钟检查混合物)。可重复该步骤几次。当混合3分钟以后端点不改变时,达到最终端点。记录所用亚甲蓝溶液的量,以ml表示。

[0185] (5) 亚甲蓝交换能力如下计算:

[0186] $MBEC[\text{毫摩尔亚甲蓝}/100\text{g纤维棒石粘土(干状态)}] = (MB \times N \times 100) / \text{g粘土(干状态)}$

[0187] $\text{g粘土(干状态)} = (\text{淤浆的克数} \times \% \text{固体}) / 100$

[0188] $MB = \text{ml滴定所需的亚甲蓝溶液}$

[0189] $N = 0.01003 \text{ 常态亚甲蓝溶液}$

[0190] 固体含量(%固体)通过将10g淤浆试样在130℃下干燥90分钟而测定。

[0191] 增稠剂的制备:

[0192] 制备1:

[0193] 将海泡石粗粘土研磨成约2-3mm(1/8"目)(磨机:Brown Direct Driven Pulverizer UD32,刮刀厚度:0.05英寸(1.27mm),Bico Brown International)的粗糙磨料。在5加仑(18.93升)直边塑料桶(顶部:11.9英寸(30,2cm);底部:10.92英寸(27,7cm);总高度13.31英寸(33.8cm))中,在足以得到涡流的强搅拌下将850g磨碎粘土加入7930g热水(135°F,即57℃)中。用溶解器上的Cowles叶片将悬浮液以尽可能高的速度(4100rpm)搅拌1小时(Cowles Dissolver Model 1-VJ;4英寸(10.2cm) Cowles Hi Shear Impeller B0 4A0B,来自Morehouse Cowles)以便没有悬浮液在桶壁上损失,由此在该1小时的前五分钟内,15英寸(38.1cm)刮刀保持在桶壁上以充当挡板,其帮助淤浆较快地增稠。然后,在1小时步骤之后,混入另外8120g水。将该悬浮液在100目筛上筛分以除去粗糙颗粒。使悬浮液在4500psi(约310巴)下两次通过Manton-Gaulin均化磨。

[0194] 以相同方式制备皂石粗粘土淤浆。调整水的量以得到最佳可加工粘度。另外,在筛分以后,使它通过离心机以另外除去粗糙颗粒。使它通过Manton-Gaulin磨一次。

[0195] 制备包含基于干基,意指分别基于干海泡石和干皂石80%海泡石和20%皂石的比的混合淤浆。10g任何粘土淤浆试样的一般干燥条件为:130℃,90分钟,其后在除湿器中冷却至室温。将混合料加热至60℃并搅拌以得到涡流。将45毫摩尔/100g粘土的75重量%苜基-二氢化牛脂-甲基氯化铵和25重量%二甲基-二氢化牛脂氯化铵的混合料加入混合料中,并处理30分钟。将所得材料在真空漏斗上过滤。将滤饼在鼓风机烘箱中在60℃下干燥以达到约2-6%的水分残留。然后将它在具有0.2mm筛的pulverisette磨上研磨。

[0196] 制备2:

[0197] 这如制备1中所示进行。代替皂石粘土,使用锂蒙脱石粘土。季铵的量提高至49毫摩尔/100g粘土。

[0198] 应用实施例

[0199] 用于本发明中的液体组合物

[0200] 在Dispermat中以4000rpm将2.00重量份的制备1的增稠剂混入14.69重量份苯乙烯中10分钟以形成16.69重量份Pregel 1。以相同方式,将2.00重量份的制备2的增稠剂混入14.69重量份苯乙烯以形成16.69重量份Pregel 2。因此,分别制备以下配制剂1和2:

成分	配制剂 1 [重量份]	配制剂 2 [重量份]
邻-聚酯*	185.50	185.50
Byk A-555**	0.60	0.60
Pregel 1	16.68	-
Pregel 2	-	16.68
二甲基乙酰乙酰胺	0.16	0.16

[0201]

辛酸钴	0.30	0.30
-----	------	------

[0202]

[0203] *流体不饱和邻苯二甲酸基聚酯(在苯乙烯中的73重量%邻苯二甲酸基聚酯;酸值:26mg KOH/g;粘度(Brookfield RV#27,50rpm)=2700cps)

[0204] **无硅脱气剂(可由BYK-Chemie GmbH,Wesel,德国得到)

[0205] 在产生配制剂各自的预凝胶部分以后,如下加工配制剂的其余部分:将邻-聚酯树脂加入1/2品脱金属罐(直径:70mm,高度:70mm)中。随后加入BYK A-555和各自的Pregel 1或2。将罐放在dispermat(溶解盘:30mm;锯齿)上并以2000rpm混合5分钟。随后加入二甲基乙酰乙酰胺(DMAA),并将它以2000rpm混合1分钟。其后加入辛酸钴并再次将它以2000rpm混合1分钟。在混合以后,将盖放在1/2品脱金属罐上并将试样放入25℃水浴中24小时。在24小时以后,将试样从水浴中取出并以1、10和100rpm测量布氏粘度。

[0206] 粘度测量

[0207] 粘度在布鲁克菲尔德粘度计(主轴号3)中以1rpm测量。由于组合物的粘度不同,将所有值归一化以使它们更容易对比,例如对于不饱和聚酯配制剂中的制备1系列,可接受的目标粘度为8,100mPas并设置为1(归一化粘度)。对于不饱和聚酯配制剂中的制备2系列,可接受的目标粘度为13,200mPas并设置为1(归一化粘度)。下表1和2中所示所有粘度分别为针对该设定的比,并且更容易第一眼相互对比。

[0208] 在该对比中,1以下的归一化粘度被认为是不可接受的,而1和以上的归一化粘度是可接受的。

[0209] 表1

[0210]	制备 1 系列 由纤维棒石 试样编号制 备的增稠剂	归一化粘度 配制剂 1	用于制备增稠剂的纤 维棒石粘土的 MBEC
	1	1.38	12.5
	2	1.48	10.0
	3*	0.96	21.3
	4	1.39	16.3
	5*	0.99	21.3
	6	1.23	16.3
	7	1.90	13.8
[0211]	8*	0.98	21.3

[0212] *对比例

[0213] 表2

[0214]	制备 2 系列 由纤维棒石 试样编号制 备的增稠剂	归一化粘度 配制剂 2	用于制备增稠剂的纤 维棒石粘土的 MBEC
	1	1.21	12.5
	2	1.60	10.0
	3*	0.78	21.3
	4	1.04	16.3
	5*	0.80	21.3
	6	1.32	16.3
	7	1.60	13.8
	8*	0.87	21.3
	9	1.42	10.8

[0215] *对比例

[0216] 图1和2分别作为xy-图显示来自表1和2的结果,其中归一化粘度作为x轴,且MBEC值作为y轴。

[0217] 如从图1和2中可以获悉,存在本发明矿物有机粘土流变添加剂在含不饱和聚酯组合物中提供增稠作用的效力取决于用于生产本发明添加剂的纤维棒石粘土部分的MBEC值这一强相关性。

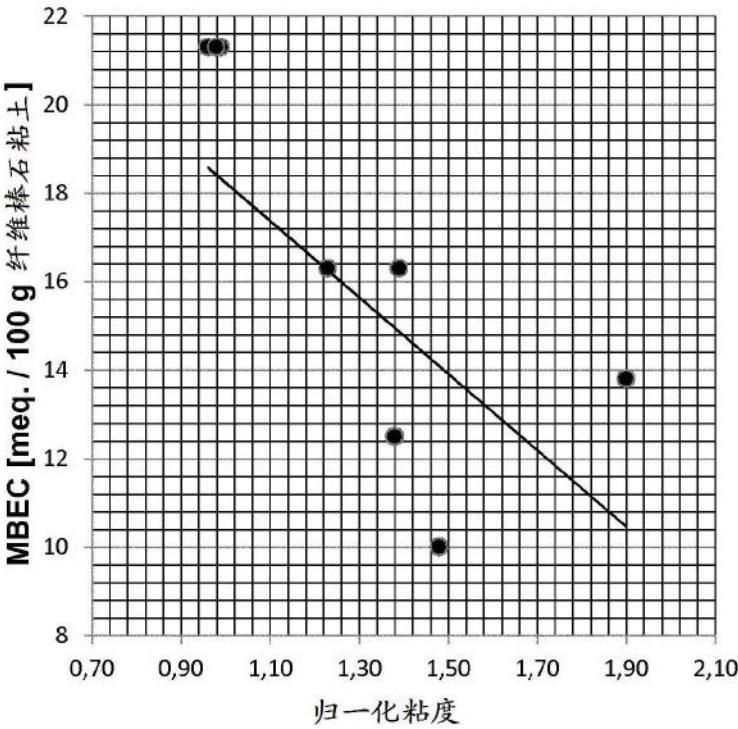


图1

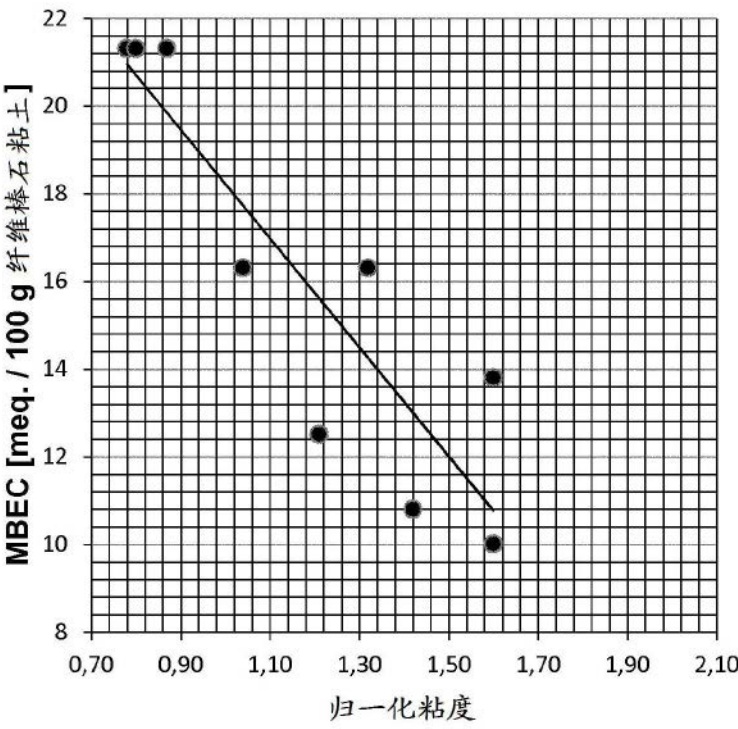


图2