



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101175844 B

(45) 授权公告日 2010.06.09

(21) 申请号 200680016081.8 53-62 行.
DE 4243389 A1, 1994.06.23, 说明书第 4 页
(22) 申请日 2006.05.12 例 9.
(30) 优先权数据 CH 656394 A5, 1986.06.30, 说明书第 3 页
102005022075.4 2005.05.12 DE 最后 1 段, 第 4 页左栏第 41-43 行, 第 7 页左栏第
(85) PCT 申请进入国家阶段日 44-64 行, 实施例 1.
2007.11.09 DE 3607833 A1, 1986.09.18, 第 8 页第 9-30
(86) PCT 申请的申请数据 行, 第 10 页 1-27 行, 第 11 页第 15-35 行.
PCT/EP2006/004489 2006.05.12 CN 1382628 A, 2002.12.04, 说明书第 1 页具
(87) PCT 申请的公布数据 体实施方式.
W02006/120011 DE 2006.11.16 US 4609473 A, 1986.09.02, 说明书第 13 栏
(73) 专利权人 苏德-化学股份公司 例 2.
地址 德国慕尼黑 CN 1194940 A, 1998.10.07, 说明书第 4 页表
(72) 发明人 U·佐林 A·维尔纳 O·莫尔坦涅 1.
审查员 乐文清
(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 李帆
(51) Int. Cl.
C11D 3/12 (2006.01)
C11D 7/14 (2006.01)
C11D 11/00 (2006.01)
C01B 33/40 (2006.01)
(56) 对比文件
US 4746445 A, 1988.05.24, 说明书第 3 栏 权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称
快速溶解膨润土颗粒

(57) 摘要

本发明涉及一种制造快速溶解膨润土颗粒的方法并且还涉及由所述方法获得的膨润土颗粒。膨润土颗粒的制造优选由以其阳离子交换容量至少为 110% 的钠离子过度活化的过度活化的钠型膨润土进行。优选具有大于 3.2 的 SiO₂: Na₂O 比的水玻璃溶液造粒。

1. 一种生产快速溶解膨润土颗粒的方法,其中包括:
提供一种用碱金属离子过度活化和用碱金属离子过度活化至其阳离子交换容量的110% -200%的膨润土 ;和
用水玻璃溶液对用碱金属离子过度活化的膨润土进行造粒,其中,水玻璃溶液具有的 $\text{SiO}_2 : \text{X}_2\text{O}$ 比为 3.2-4.0,其中 X 选自钠和钾。
2. 按照权利要求 1 所述的方法,其中,水玻璃溶液具有至少 10%重量的固体含量。
3. 按照上述权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,碱金属离子选自钠离子和钾离子。
4. 按照上述权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,把水玻璃溶液添加至用碱金属离子过度活化的膨润土中,其量为在含水量为 8%重量时,膨润土颗粒含有低于 3.0%重量的碱金属硅酸盐。
5. 按照权利要求 4 所述的方法,其中,所述碱金属硅酸盐为硅酸钠。
6. 按照前述权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,用碱金属离子过度活化的膨润土,是由在膨润土含量为 2%重量的含水浆料中具有 pH 大于 8 的膨润土制备的。
7. 按照前述权利要求中 1 或 2 所述的方法,其中,用碱金属离子过度活化的膨润土,在水中具有至少为 15ml/2g 的溶胀度。
8. 按照前述权利要求中 1 或 2 所述的方法,其中,用碱金属离子过度活化的膨润土,通过活化钙型膨润土制备。
9. 按照权利要求 8 所述的方法,其中,钙型膨润土是用来自碳酸钠、柠檬酸钠、碳酸氢钠和磷酸钠的一种化合物活化的。
10. 按照前述权利要求 1 或 2 所述的方法,其中,膨润土颗粒干燥至含水量在 6 ~ 14%重量的范围内。
11. 按照权利要求 9 所述的方法,其中,膨润土颗粒干燥至含水量在 6 ~ 14%重量的范围内。
12. 一种按照权利要求 1 ~ 11 中的任一项所述的方法获得的快速溶解的膨润土颗粒,其具有下列性能:
 - 至少 15ml/2g 的溶胀体积 ;
 - 在水中 30 秒钟后溶解至少 80%。
13. 按照权利要求 12 所述的快速溶解的膨润土颗粒,其中,膨润土颗粒在水中 90 秒钟后溶解至少 90%。
14. 按照权利要求 12 或 13 所述的快速溶解的膨润土颗粒,其中,膨润土颗粒在颗粒含量为 2%重量的含水浆料中具有大于 10 的 pH。
15. 按照权利要求 12 或 13 所述的快速溶解的膨润土颗粒,其中,颗粒具有 $\leq 2\%$ 的磨损。
16. 按照权利要求 12 或 13 所述的快速溶解的膨润土颗粒,其中,颗粒在 8%重量的含水量下,具有低于 3%重量的硅酸钠含量。

快速溶解膨润土颗粒

技术领域

[0001] 本发明涉及一种生产快速溶解膨润土颗粒的方法并涉及能够通过这种方法获得的膨润土颗粒。

背景技术

[0002] 在洗涤混合物配方中,膨润土用来获得内在的软化效果。这些膨润土,特别是在作为钠型膨润土的活性态时,具有很高的溶胀度。然而,在使用中,出现了难度,因为与水接触时,在膨润土颗粒的表面上,迅速形成凝胶层,阻碍水进一步进入。在凝胶层开始迅速形成后,膨润土颗粒在水中的溶解因此减慢,因为颗粒的核心在很长的时间内保持稳定的状态,仅靠水的渗入使溶胀非常慢而使溶解减慢。归根结底,这导致相当大量的膨润土颗粒随洗液排出,或者导致相当大量的膨润土颗粒留在洗涤过的材料纤维上。在这两种情况下,所使用的相当数量的膨润土就这样损失了而不能起到软化的作用。

[0003] 高溶胀性的膨润土还有潜力用于片状洗涤组合中,在那里它们能另外起到片崩解剂的作用。然而,这仅在膨润土颗粒迅速进行溶解时才有可能。在片状洗涤组合物的情况下,与正常的洗衣粉比较时,甚至对溶解寄托较高的要求,为的是保证无较粗颗粒留在洗涤过的衣物上。因此,这里特别重要的是片状洗涤组合物在洗液中要非常迅速地溶解。

[0004] EP 1 102 729 B1 试图通过以下述方式解决膨润土颗粒溶解不充分的问题,降低膨润土颗粒的溶胀度,从而不破坏膨润土溶解成单个薄片,以使得洗液中存在的膨润土能达到发挥软化作用的相当的程度。在这种情况下,最初,将具有蒙脱石含量至少为 85% 重量的膨润土干燥至 25 ~ 35% 重量的含水量。接着,粉碎干燥的膨润土并通过加水进行处理,获得含水量 25 ~ 40% 重量的挤出膏。之后,把这种膏挤压通过直径为 4 ~ 10mm 的孔,再将挤出物干燥至 10 ~ 14% 重量的含水量。干燥后,挤出物于 120 ~ 250°C 下焙烧直到它们于 190°C 下的灼烧损失低于 4%。随后,再次粉碎这些膨润土挤出物。为了生产这种具有很低溶胀度的膨润土,所用起始材料已经是这样的一种膨润土,其甚至在用钠离子活化后,当与水接触时,溶胀仅能达到较低的程度或仅显示低的形成凝胶倾向。

[0005] US 4, 746, 445 公开了一种通过给细碎的膨润土喷上作为粘合剂的硅酸钠生产的膨润土附聚物。附聚物含有 1 ~ 5% 的粘合剂。即使它们具有不同的体密度,但是附聚物,在加入洗衣粉后,不能与另外的洗涤组合物组分分离,因为它们具有不规则的表面。附聚物具有提高了的稳定性,致使它们在洗涤组合物生产的进一步生产步骤的过程中不能溶解。除此之外,它们与水接触时易于溶解。对于膨润土附聚物的生产,使用含有大比例蒙脱石的粘土。特别优选使用钠型膨润土。钠型膨润土可以从天然来源获得,例如 Wyoming 膨润土或 Western 膨润土。但是,还有可能使用已用碱金属化合物如碳酸钠活化的钙型膨润土。附聚物的 Na_2O 含量至少为 0.5%, 优选至少为 1%, 特别优选至少为 2%。为了使膨润土附聚物结合,使用具有 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 比为 1 : 1.6 ~ 1 : 3.2, 优选 1 : 2 ~ 1 : 2.8 或 1 : 3.0 的水玻璃。可通过在细碎的膨润土附聚物移动的同时,把粘合剂的水溶液喷到细碎的膨润土上来制备膨润土附聚物。在实施例中,所用粘合剂是具有 7% 固体含量和 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 比

约 1 : 2.4 的水玻璃溶液。还陈述了当使用具有在 1 : 2 ~ 1 : 3 的范围内选择的不同 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 比的水玻璃溶液时,在取得不起尘的附聚物同时可以实现良好的附聚作用。

[0006] 类似的膨润土附聚物在 US 4,767,546、US 4,851,137 和 US4,488,972 中已作了描述,在每种情况下选择同样的实施例。膨润土附聚物含有 1 ~ 5% 作为粘合剂的硅酸钠。为了生产附聚物,在每一种情况下,都使用具有固体含量为 2 ~ 4% 重量和 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 比为 1 : 2 ~ 1 : 3 的水玻璃溶液。膨润土中的氧化钠含量可在 0.5 ~ 10% 重量的范围内选择。然而,在实施例中,没有报道精确的数据。在每种情况下使用可以从市场上购得的钠型膨润土。然而,对于活化的程度缺乏精确的数据。

[0007] DE 33 11 568 C2 公开了一种颗粒和软化的织物用高效洗涤组合物,其尤其是包含钠型膨润土。钠型膨润土作为研磨的钠型膨润土较小颗粒的附聚物存在,在研磨后和附聚前,从钠型膨润土除去附带的灰尘。用硅酸盐包覆或部分包覆膨润土附聚物,用来防止膨润土附聚物在表面上附着。添加稀释的硅酸钠溶液使膨润土附聚。实施例说明的膨润土颗粒,由 82.3 重量份的无水膨润土、16.1 重量份的水、1.5 重量份的硅酸钠和施用于颗粒表面的 0.06 重量份的蓝色染料组成。所用的膨润土是碳酸钠处理过的膨润土,其在碳酸钠处理后,通过离心使其粉尘部分除去。

[0008] US 4,699,729 公开了一种生产含有少量细碎膨润土粉末的洗涤组合物的方法。膨润土在粒状颗粒的表面上附聚。所用粘合剂是具有 1 : 2.4 的 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 比的硅酸钠溶液。通常,可使用具有 1 : 1.6 ~ 1 : 3.2, 优选 1 : 2 ~ 1 : 3, 特别优选 1 : 2.35 或 1 : 2.4 的 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 比的硅酸钠溶液。

[0009] 所用膨润土优选是钠型膨润土,可以使用天然的钠型膨润土或 Na_2CO_3 活化的钙型膨润土。典型的是,膨润土具有 0.8 ~ 2.8% 的 Na_2O 含量。

[0010] US 4,609,473 公开了一种由膨润土和硫酸钠组成的附聚物,能给予织物以软化作用。附聚物是借助于粘合剂通过使细碎的膨润土和硫酸钠附聚制造的。在最简单的情况下,可将水分用于此目的。然而,还可使用硅酸钠作为无机粘合剂,尽管就其数量和比未给出更精确的数值。所用膨润土优选是天然的钠型膨润土。也可使用已用碳酸钠活化的钙型膨润土。在实施例 1 中,附聚物使用水作粘合剂,由细碎的钠型膨润土和硫酸钠生产。当所生成的附聚物就其软化性能与已用稀释的硅酸钠溶液附聚同样的膨润土所获得的附聚物比较时,首先描述的附聚物具有显著更好的性能。

[0011] DE 39 42 066 A1 公开了一种制造粒状软化洗涤组合物添加剂的方法。洗涤组合物添加剂含有 (A) 30 ~ 90% 重量的片状硅酸盐; (B) 1 ~ 40% 重量的细晶体合成沸石 NaA; (C) 0 ~ 30% 重量来自钠或钾的硫酸盐、碳酸盐、硅酸盐和磷酸盐组的水溶性盐; 和 (D) 其余部分是加至 100% 的水。然而,洗涤组合物的添加剂优选不含磷酸盐和碱金属硅酸盐。优选的 (C) 组的成分是硫酸钠和碳酸钠,它们可作为无水盐,单独或以混合物形式。把组分干混,然后与包括一定量沸石的含水组分混合。这样使颗粒形成而无须添加水玻璃。

[0012] DE 34 19 571 公开了一种能作为粒状洗涤组合物的添加剂的织物软化混合物。软化混合物包括分散的软化颗粒,它含有至少约 75% 重量的蒙皂石 (smectite) 类型的粘土和低于约 5% 重量来自阴离子、非离子、两性性和两性离子表面活性剂的洗涤活性物质。软化颗粒是通过在蒙皂石的粘土上喷施含季铵化合物的溶液制造的。因为只要铵化合物仅被吸附在粘土表面上,没有与粘土发生交换反应,所以,铵化合物的量可显著地减少。所用的

粘土优选钠型膨润土。然而,也可使用通过用碳酸钠处理活化的钙型膨润土。除了蒙皂石类型的粘土外,软化的颗粒可以任选地包含软化预定织物或对洗涤无有害影响的物质,合适物质的例子是粘合剂或附聚物,例如,硅酸钠。合适的硅酸钠具有例如, $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 比为 1 : 2.4。

[0013] EP 0 387 426 A2 公开了一种用于获得软化效果的洗涤组合物添加剂,其包含粒装组分的天然锂蒙脱石。在实施例 1 中用水作附聚剂完成天然锂蒙脱石的附聚。将湿附聚物干燥并筛选至预定的粒度。

[0014] DE 42 43 389 A1 公开了一种例如,作为动物废物使用的吸附剂的制造方法。为此目的,具有蒙脱石含量约 40 ~ 65% 重量的低溶胀膨润土,优选钙型膨润土,用碱性碱金属化合物通过完全捏合均匀化并用离子交换的方式转化成可溶胀膨润土。碱金属化合物,优选相应的钠化合物,以干燥的粗膨润土为基础,使用量为 0.1 ~ 1.5% 重量,优选 0.25 ~ 1.5% 重量。在实施例中,所用碱金属化合物是,尤其是,水玻璃溶液。所加量相当于 0.5%、1.0% 和 1.5% 的 Na_2O 含量。然而,在这一方法中,粗钙型膨润土没有首先用碱金属化合物活化,接着对活化的膨润土造粒。

发明内容

[0015] 水玻璃作为制造膨润土附聚物的粘合剂使用,在洗涤组合物添加剂中是作为惯例的,这早已被人们熟知。典型地是使用具有 $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ 比约 2.4 的水玻璃。水玻璃必须是强碱性,为的是防止水玻璃过早出现聚合。这将导致颗粒的凝固化,并因此在洗液中的溶解差。膨润土颗粒被进一步加工处理成为洗涤组合物,为此,膨润土颗粒在制造后,首先必须包装,然后,例如,输送至洗涤组合物生产者。在这一过程中,工作人员开始同膨润土颗粒或者从膨润土颗粒放出的粉尘接触。由于水玻璃的强碱性,尤其是比较大量地使用时,膨润土颗粒具有腐蚀作用,即,在膨润土颗粒的操作中必须采取相应的安全预防措施。

[0016] 因此,本发明的目的在于提供一种生产膨润土颗粒的方法,借助这种方法可获得无须很多的安全预防措施即可加工的膨润土颗粒。这种颗粒可以贮藏很长的时间并可在洗液中显示快速的溶解。

[0017] 本发明的目的可通过具有权利要求 1 特征的方法得到实现。所述方法的进一步扩展是从属权利要求的主题。

[0018] 意外的是,现已发现当使用用碱金属离子过度活化的膨润土时,可以获得在水中显示溶解非常快的颗粒。因此,引入水中或洗液中的膨润土,在洗衣机的正常洗涤循环过程中可获得的时间内能完全溶解,因此,在应用于织物上时,对于产生良好的软化效果是十分适用的。通过未溶解的膨润土颗粒随洗涤水排放造成的损失能降至最低程度,而且没有较大的膨润土附聚物残留在洗涤过的织物上。

[0019] 膨润土在水中的最好溶胀性,原则上用利用碱金属离子化学计量活化的膨润土获得的。当进一步提高用于活化膨润土的碱量时,溶胀体积再次下降。当使用化学计量活化的膨润土时,因此,原则上可以期待颗粒的最佳溶胀性和由此快速的溶解。然而,令人惊奇地发现,在用水玻璃造粒时,含有用碱金属离子活化达到超化学计量程度的膨润土的颗粒,比由化学计量活化的膨润土制造的颗粒溶解得更迅速。

[0020] 不希望受这一理论的约束,本发明人假定离子的加入超过并在活化所须量之上

时,会导致膨润土片晶 (platelet) 负电荷的静电屏蔽。

[0021] 快速溶解膨润土颗粒的制造按下述方式进行。

[0022] 提供一种用碱金属离子过度活化并用碱金属离子过度活化至其阳离子交换容量的至少 110% 的膨润土 ;和

[0023] 用碱金属离子过度活化的膨润土用水玻璃溶液造粒。

[0024] 用碱金属离子过度活化的膨润土,可以理解为是已经与比其阳离子交换容量还要大的量的碱金属化合物,例如苏打或草酸钾反应的膨润土。阳离子交换容量决定于起始材料,即,未活化的膨润土,首先用铵离子把可交换的阳离子进行交换,然后,通过元素分析测定洗涤过和干燥过的膨润土的氮含量。把求出的可交换的阳离子量用于计算要使用的碱金属化合物的量。以膨润土的阳离子交换容量为基础,所使用的碱金属离子量的摩尔过量至少为 110%,优选至少为 120%,特别优选至少为 140%。该过量,优选选自阳离子交换容量的 140%~200%范围、特别优选选自 150%~180%的范围。

[0025] 作为起始材料使用的膨润土,采用本来已知的方式进行活化。典型含水量为 20~40%重量的潮湿的膨润土,与合适的碱金属化合物例如苏打或草酸钾一起捏合,然后,进行干燥。用碱金属离子过度活化所获得的膨润土,可任选地再次研磨。典型地是,用碱金属离子过度活化的膨润土,在造粒之前,在筛目尺寸 75 μm 的筛上的干筛残留物,优选低于称重量的 15%。

[0026] 除了已公开的活化方法外,还可以采用其它的惯用方法。例如,活化还可以通过先把作为起始材料使用的膨润土在水里制浆,然后,通过加入固体碱金属化合物或溶解于水中的碱金属化合物实现活化来完成。选择反应成分的浓度以便获得已为碱金属离子活化并具有所需过度活化的膨润土。

[0027] 对于用碱金属离子过度活化的膨润土的造粒,优选使用 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 比大于 3.2 的水玻璃溶液。水玻璃溶液优选具有大于 3.3 的 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 比,特别优选的比范围在 3.3~4.0。在颗粒的生产中,因此,可使用具有高于惯用水玻璃的 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 比的水玻璃是有利的。这意味着水玻璃以及因此膨润土颗粒的碱金属含量可以比到现在为止可得到的膨润土颗粒显著地降低。当使用 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 比大于 3.2 的水玻璃时,颗粒的刺激作用显著地下降,这就是颗粒为什么运输和处理都简单了。例如,颗粒不再必须被划分为“刺激”类。除了上述钠水玻璃溶液外,还可使用具备上面规定比的钾水玻璃溶液或钠 / 钾水玻璃溶液,其具有相同的作用。这里所述比是基于氧化钾或氧化钾和氧化钠的混合物,但具有上面提到的数值范围。

[0028] 在造粒中,优选的是使用固体含量至少为 10%重量的水玻璃溶液,优选至少为 15%重量,尤其优选至少为 30%重量,更优选至少为 40%重量,特别优选至少为 50%重量。

[0029] 使用碱金属离子过度活化的膨润土的另一个优点在于,可以使用非常少量的水玻璃,尽管如此,同时能获得一种首先显示高机械稳定性其次显示迅速溶解的颗粒。优选把水玻璃溶液以这样的数量加到用碱金属离子过度活化的钠型膨润土中,其数量为 :膨润土颗粒在含水量为 8%重量时含有的碱金属硅酸盐,优选硅酸钠的量低于 4.0%重量,优选低于 3.5%重量,尤其优选低于 3.0%重量,优选低于 2.6%重量,尤其低于 2.0%重量。

[0030] 用碱金属离子过度活化的膨润土,优选由这样一种膨润土制备,该膨润土在膨润土含量为 2%重量的含水浆料中具有大于 7 的 pH,优选 pH 大于 8,尤其优选 pH 大于 9,尤其

是 pH 在 8 ~ 10 的范围内。

[0031] 用碱金属离子过度活化的膨润土,优选在水中的溶胀度至少为 15ml/2g。高溶胀度可以促进颗粒的快速溶解。尽管用碱金属离子过度活化的膨润土的高溶胀度,但没有观察到由于在膨润土晶粒上形成凝胶引起的颗粒溶解上的滞后。

[0032] 用碱金属离子过度活化的膨润土,优选通过活化钙型膨润土进行制备。可使用惯用的钙型膨润土。这种钙型膨润土,典型地具有 50meq/100g ~ 120meq/100g 范围的阳离子交换容量。然而,原则上甚至也可使用钠型膨润土过度活化。

[0033] 用于过度活化膨润土的碱金属离子,优选选自钠离子和钾离子,特别优选的是钠离子。

[0034] 在用钠离子活化中,作为起始材料使用的膨润土,尤其是钙型膨润土,优选用碳酸钠、碳酸氢钠、磷酸钠、草酸钠和柠檬酸钠中的一种化合物进行活化。合适的磷酸盐是,例如,一磷酸三钠和多磷酸三钠。在用钾离子活化的情况下,优选的钾化合物选自碳酸钾、碳酸氢钾、磷酸钾、柠檬酸钾和草酸钾。膨润土的活化,尤其是钙型膨润土的活化,原则上可以采用惯用方式完成。因此,具有含水量范围可在 20 ~ 40% 重量的膨润土,与计算量的碱金属化合物一起捏合。接着,可把用碱金属离子过度活化的膨润土进行干燥、研磨和任选地分类,以便确定想要的粒度。

[0035] 用碱金属离子过度活化的膨润土,特别优选钠型膨润土,原则上是通过惯用方法进行造粒。例如,可将水玻璃溶液喷施在移动的用碱金属离子过度活化的膨润土上。为此,可使用例如自由下落混合器,在该混合器中能形成过度活化的膨润土下落颗粒的幕,之后,将水玻璃溶液喷在该自由下落的颗粒上。

[0036] 造粒后,例如,通过引入加热的空气,可把颗粒的含水量降低至预定值。典型地,完成的膨润土颗粒的含水量在 6 ~ 14% 重量,优选 7 ~ 12% 重量,尤其优选 8 ~ 10% 重量。

[0037] 然而,优选的是以这样一种方法把用碱金属离子过度活化的膨润土,尤其是钠型膨润土进行造粒,在这种方法中,首先把过度活化的膨润土装入高速混合器中,并且在很短的期间内使水玻璃全部加入其中。造粒既可采用批量法也可采用连续法进行。对于用批量法造粒,可使用所谓的 Eirich 混合器,而对于连续造粒,可使用例如,连续犁铧混合器,例如 Lödige 所提供的,或环形层混合器 (annular layer mixer),如 Lödige CB 混合器。

[0038] 本发明进一步提供一种例如通过上述方法可得到的膨润土颗粒。这样的膨润土颗粒值得注意的是它在水中非常迅速地溶解或非常迅速地离解。

[0039] 本发明的膨润土颗粒具有下列性能:

[0040] - 至少 15ml/2g 的溶胀体积

[0041] - 在水中 30 秒钟后溶解至少 80%。

[0042] 膨润土颗粒优选在水中 90 秒钟后溶解至少 90%,尤其优选至少 95%,而特别优选至少 99%。

[0043] 造粒的过度活化膨润土,在具有 2% 重量颗粒量的含水浆料中,优选具有大于 10 的 pH。

具体实施方式

[0044] 本发明将参照实施例详细地予以说明。

[0045] 所用检验方法**[0046] 阳离子交换容量**

[0047] 原理 :用大量过量的 NH_4Cl 水溶液处理粘土并通过洗涤提取,剩余在粘土上的 NH_4^+ 量通过元素分析方法测定。

[0048] $\text{Me}^+(\text{粘土})^- + \text{NH}_4^+ - \text{NH}_4^+(\text{粘土})^- + \text{Me}^+$

[0049] ($\text{Me}^+ = \text{H}^+, \text{K}^+, \text{Na}^+, 1/2\text{Ca}^{2+}, 1/2\text{Mg}^{2+} \dots$)

[0050] 装置 :筛网, $63 \mu\text{m}$;具有磨口玻璃接头的锥形烧瓶, 300ml ;分析天平 ;膜式吸滤器, 400ml ;硝酸纤维素过滤器, $0.15 \mu\text{m}$ (来自 Sartorius) ;干燥箱 ;回流冷凝器 ;电热板 ;蒸馏单元, VAPODEST-5 (来自 Gerhardt, No. 6550) ;标准烧瓶, 250ml ;火焰 AAS。

[0051] 化学品 :2N NH_4Cl 溶液, 奈斯勒试剂 (Nessler' s reagent) (来自 Merck, Art. No. 9028) ;硼酸溶液, 2% ;氢氧化钠溶液, 32% ;0.1N 盐酸 ;NaCl 溶液, 0.1% ;KCl 溶液, 0.1%。

[0052] 程序 :将 5 克的粘土通过 $63 \mu\text{m}$ 筛网进行筛选并于 110°C 下干燥。其后,在分析天平上通过差示称量准确称取 2 克送入带有磨口玻璃接头的锥形烧瓶中并与 100ml 2N NH_4Cl 溶液混合。在回流下使悬浮液沸腾 1 小时。在具有高 CaCO_3 含量的膨润土的情况下,有氨气放出来。在这些情况下,必须加 NH_4Cl 溶液直到氨的气味不再觉察到。用湿的试纸可进行附加的检验。在静置大约 16 小时后,通过膜式吸滤器过滤 NH_4^+ 型膨润土并用软化水 (大约 800ml) 洗涤直到基本上无离子。证明洗涤水无离子是使用对 NH_4^+ 灵敏的 Nessler' s 试剂对 NH_4^+ 离子进行的。根据粘土的类型,洗涤时间可在 30 分钟和 3 天之间变化。洗出的 NH_4^+ 型粘土从过滤器中除去,于 110°C 下干燥 2 小时,研磨,过筛 ($63 \mu\text{m}$ 筛网) 并再次于 110°C 下干燥 2 小时。其后,粘土中的 NH_4^+ 含量借助于元素分析测定。

[0053] CEC 的计算 :粘土的 CEC (阳离子交换容量) 是采用常规方法借助于氮含量的元素分析测定的 NH_4^+ 型粘土的 NH_4^+ 含量测定的。为此,根据制造商的指示使用德国, Hanau, Elementar-Heraeus 的 Vario EL3 装置。数据以 mval/100g 粘土为单位 (meq/100g)。

[0054] 实施例 :氮含量 = 0.93% ;

[0055] 分子量 :N = 14.0067g/mol

[0056] $\text{CEC} = 0.93 \times 1000 / 14.0067 = 66.4 \text{mval} / 100\text{g}$

[0057] $\text{CEC} = \text{NH}_4^+$ 型膨润土的 66.4meq/100g

[0058] 含水量的测定

[0059] 使用方法 DIN/ISO-787/2 于 105°C 下测定产品的水含量。

[0060] 膨润土样品的 pH 测定

[0061] 将 2 克的样品分散在 98ml 的蒸馏水中。其后,使用校准的玻璃电极测定 pH。

[0062] 颗粒的溶解速率测定

[0063] 通过在 W0 99/32591 中所述的方法检验颗粒的溶解速率。

[0064] 首先用 $200 \mu\text{m}$ 筛目的筛网将颗粒过筛。把 8 克过筛后的材料送入已加热至 30°C 并具有 21° German 硬度的 1 升水中。使用浆式搅拌器以 800 转 / 分搅拌 90 秒钟。剩余的颗粒残余物用 0.2mm 筛目的筛网筛分然后于 40°C 下干燥至恒重。称量残余物并作为与称重加入的颗粒量的差数测量溶解度。

[0065] 机械稳定性的测定

[0066] 把 105 ~ 115 克的颗粒放在 0.15mm 筛目的筛网上并将颗粒中的细粒筛掉。

[0067] 把无细粒的 100 克颗粒放在固定于收集盘上的 0.15mm 筛目的筛网上。将三个直径为 2.9mm 的橡胶球放在颗粒上。筛网盖上盖子,在筛网和盖子之间留有 25mm 的距离。把由收集盘、筛网和盖子组成的装置放在旋转震荡器上并震荡 15 分钟。接着,称量从收集盘中收集的颗粒重量。这个数相当于震荡时间为 15 分钟的可碎性指数 (crushability index)。

[0068] 使该筛网再次震荡 15 分钟并且再次称量从收集盘中收集的物料。通过筛网的总物料产生 30 分钟的可碎性指数。

[0069] 溶胀体积的测定

[0070] 把 100ml 的蒸馏水或者 1% 苏打和 2% 多磷酸三钠的水溶液注入有刻度的 100ml 量筒中。把 2g 的膨润土缓慢地并且分成多份,每一种情况 0.1 ~ 0.2g,用药勺放在水的表面上。在加入的一份沉下后,再加下一份。一旦加完 2g 的膨润土并已落入量筒的底部,使量筒于室温下静置 1 小时。接着,基于量筒的刻度按 ml/2g 读出溶胀物质的高度。

[0071] 干筛网残留物的测定

[0072] 在相应筛目的筛网上称量有待分析的约 50g 空气干燥的粘土材料。筛网固定在真空吸尘器上,吸尘器借助在低于筛网底座旋转的抽吸缝抽吸所有经筛网筛出的较筛网细的筛分。筛网用塑料盖盖上并使真空吸尘器接通。5 分钟后,切断真空吸尘器并通过差分称重测定残留在筛网上的较粗筛分量。

[0073] X-射线衍射学

[0074] X-射线的图象记录在高分辨率粉末衍射仪上,其来自已安装了 CO 阳极的 Philips(X' -Pert-MPD(PW3040))。

[0075] 经亚甲基蓝吸附测定蒙脱石含量

[0076] 亚甲基蓝值是粘土材料内表面积的程度标准。

[0077] a) 二磷酸四钠 (tetrasodium diphosphate) 溶液的制备

[0078] 称量 5.41g 精确至 0.001g 的二磷酸四钠送入 1000ml 标准烧瓶中并在振荡的同时补充蒸馏水到校准标记。

[0079] b) 0.5% 亚甲基蓝溶液的制备

[0080] 在 2000ml 的烧杯中,使 125g 的亚甲基蓝溶解在大约 1500ml 的蒸馏水中。滗去溶液再补充蒸馏水至 25 升。

[0081] 在锥形烧瓶中称量 0.5g 精确至 0.001g 的已知内表面积的潮湿试验膨润土。加入 50ml 二磷酸四钠溶液并加热混合物至沸腾 5 分钟。在冷却至室温后,加入 10ml 0.5 摩尔浓度的 H_2SO_4 ,再加入预期最终消耗亚甲基蓝溶液的 80 ~ 95%。使用玻璃棒,取一滴悬浮液将其放在滤纸上。形成带有无色晕边的蓝-黑点。把另外的亚甲基蓝,按每份 1ml 进行添加,并重复进行点样试验。持续添加直到晕边变成淡蓝色,即,所加亚甲基蓝量不再被试验的膨润土吸附。

[0082] c) 粘土材料的检验

[0083] 按与检验膨润土相同方法进行粘土材料的检验。粘土材料的内表面积可由消耗的亚甲基蓝溶液量计算出来。

[0084] 在该法中,381mg 亚甲基蓝 /g 粘土相当于 100% 蒙脱石的含量。

[0085] 实施例 1:

[0086] 所用膨润土是具有下列性能的天然钙型膨润土：

[0087] 表 1 :膨润土的性能

[0088]

| 性能 | 值 |
|------------------------------|------------|
| 经由亚甲基蓝吸附的蒙脱石含量 | 75% |
| 经由 X- 射线测量的次级矿物含量 | |
| 石英 | < 1%重量 |
| 方英石 | < 5%重量 |
| 长石 | < 12%重量 |
| 通过 NH ₄ 法的阳离子交换容量 | 75meq/100g |

[0089] 这种膨润土是用不同比例的苏打活化的。作为对比是未经受任何活化作用的膨润土的样品。所获得的膨润土样品汇编于表 2 中。

[0090] 表 2 :所用膨润土的活化程度

[0091]

| 膨润土 | 活化 | 所加苏打量 (%重量) | 洗出液中 Na ⁺ 的 浓度 (meq/100g) | 总 CEC 中的 Na ⁺ 含量 (%) |
|-----|--------|----------------|--|---------------------------------------|
| 1 | 无 | 0 | 15 | 20 |
| 2 | 化学计量的 | 3 | 76 | 100 |
| 3 | 超化学计量的 | 4.3 | 96 | 126 |

[0092] 列于表 2 中的膨润土用水玻璃分别造粒,使用两种其比例有差异的水玻璃。所用水玻璃的数据汇编于表 3 中。

[0093] 表 3 :用于造粒的水玻璃性能

[0094]

| 水玻璃 | SiO ₂ : Na ₂ O 比 |
|-----|--|
| A | 2.65 |
| B | 3.2 |

[0095] 膨润土的活化

[0096] 在每一种情况下,将经干燥至含水量大约为 30% 的 350g 膨润土放入 Werner &

Pfleiderer LUK 050T 混合器中并捏合 1 分钟。其后,当使该混合器连续运转时,加入大致量的苏打并使混合物进一步捏合 10 分钟。通过手动使捏合的物料磨碎成小片并于大约 75°C 下在第一空气干燥箱内干燥 2 ~ 4 小时至含水量为 $10 \pm 2\%$ 。之后,干燥的物料在安装了 0.12mm 筛网的 Retsch SR 3 旋转锤磨机中研磨。

[0097] 颗粒的制造

[0098] 在每一种情况下,首先,在 Eirich R02E 强烈混合器中装入特征在于表 2 的膨润土 1000g、经由漏斗计量的作为附聚物的水或水玻璃溶液(水玻璃 A 或 B)。在每一种情况下,都使用固体含量为 10%、20% 和 40% 的水玻璃溶液。对于盘的旋转速度和对于搅拌器的最大旋转速度选择低设定。除非另有说明,附聚参数在所有情况下都要经过选择,以便使大于 50% 的颗粒在 0.4 ~ 1.4mm 的粒径范围内。为此,颗粒在造粒和干燥后,应分别筛分。

[0099] 分散速率的分析

[0100] 按上述方式分析颗粒的分散速率。用具有 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 比为 2.65 的水玻璃造粒所测定的数据汇编于表 4 中,而对于用具有 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 比为 3.2 的水玻璃造粒所测定的数据汇编于表 5 中。除了有关颗粒溶解的数据外,每一种情况下所获得的颗粒溶胀体积和颗粒在水中溶解的 pH 也记录在表 4 和 5 中。

[0101] 表 4:使用不同量的 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 比为 2.65 的水玻璃进行造粒的颗粒性能

[0102]

| 膨润土 | 附聚物 | 溶胀体积 | 溶解度 | | pH | 水玻璃含量 |
|-----|---------------|---------|-------|-------|------|-------|
| | | | 90 s | 30 s | | |
| | | ml/2 mg | | | | (%) |
| 1 | 水 | 12 | 70 | 52 | 9.5 | - |
| 1 | 296 g A (10%) | 12 | 75 | 61 | | 1.2 |
| 1 | 313 g A (20%) | 18 | 91 | 83 | | 2.6 |
| 1 | 426 g A (40%) | 18 | 99 | 98 | 10.6 | 7.2 |
| 2 | 314 g 水 | 20 | 66 | 30 | 10.7 | - |
| 2 | 352 g A (10%) | 14 | 63 | 44 | 10.7 | 1.5 |
| 2 | 364 g A (20%) | 14 | 98 | 91 | 10.6 | 3.1 |
| 2 | 430 g A (40%) | 14 | >99.5 | >99.5 | 10.6 | 7.3 |
| 3 | 450 g 水 | 15 | 90 | 74 | 10.5 | - |
| 3 | 284 g A (10%) | 20 | 100 | 100 | 10.5 | 1.2 |
| 3 | 330 g A (20%) | 19 | 100 | 99.5 | 10.6 | 2.8 |
| 3 | 352 g A (40%) | 17 | >99.5 | >99.5 | 10.5 | 6.0 |

[0103] 首先,就仅用水造粒的颗粒而论,可以看到未活化膨润土的溶胀体积是 12ml/2mg,对于化学计量活化的膨润土升至 20ml/2g,然后过度活化的膨润土又降回至 15ml/2g。

[0104] 就溶解度而论,对于过度活化的膨润土 3,即使在 1.2% 的水玻璃含量下,30 秒后实现完全溶解,而对于化学计量活化的膨润土 2,要求 7.3% 的相当高的水玻璃含量,以使颗粒在 30 秒钟内达到完全溶解。

[0105] 所有的颗粒都显示出很高的机械稳定性,按照上述检验方法,磨损 $\leq 2\%$ 。即使在低水玻璃浓度的情况下,仍可获得具有足够工业使用的机械稳定性的颗粒。

[0106] 表 5:使用不同数量的 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 比为 3.2 的水玻璃进行造粒的颗粒性能

[0107]

| 膨润土 | 附聚物 | 溶胀体积 | 溶解度 | | pH | 水玻璃含量 |
|-----|---------------|---------|--------|--------|------|-------|
| | | | 90 s | 30 s | | |
| | | ml/2 mg | | | | (%) |
| 1 | 水 | 12 | 70 | 52 | 9.5 | - |
| 1 | 252 g B (10%) | 11 | 77 | 62 | | 0.9 |
| 1 | 275 g B (20%) | 13 | 96 | 84 | | 1.9 |
| 1 | 341 g B (40%) | 16 | 97 | 93 | | 4.8 |
| 2 | 314 g 水 | 20 | 66 | 30 | 10.7 | - |
| 2 | 519 g B (10%) | 13 | 99 | 94 | 10.4 | 1.5 |
| 2 | 410 g B (20%) | 13 | 98 | 94 | 10.4 | 3.0 |
| 2 | 457 g B (40%) | 18 | > 99.5 | > 99.5 | 10.1 | 6.6 |
| 3 | 258 g 水 | 15 | 90 | 74 | 10.5 | --- |
| 3 | 305 g B (10%) | 16.5 | > 99.0 | 97.0 | 10.7 | 0.85 |
| 3 | 330 g B (20%) | 17.0 | > 99.5 | > 99.5 | 10.6 | 1.8 |
| 3 | 352 g B (40%) | 19.0 | > 99.5 | > 99.5 | 10.5 | 3.9 |

[0108] 当使用 $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O}$ 比为 3.2 的水玻璃时,即,该水玻璃具有较低比例的强碱,甚至 1.8% 的水玻璃含量,足够使过度活化的膨润土 3 的颗粒在 30 秒钟内实际上实现完全地溶解。在用化学计量活化的膨润土的情况下,再次需要较高比例的水玻璃,以使颗粒实现快速溶解。

[0109] 所有的颗粒都显示出高机械稳定性并且按上述检验方法,磨损 $\leq 2\%$ 。即使在低水玻璃浓度的情况下,也能获得具有足够工业使用的机械稳定性的颗粒。