



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103890106 B

(45) 授权公告日 2016.04.20

(21) 申请号 201280050489.2

(22) 申请日 2012.08.09

(30) 优先权数据

61/523,546 2011.08.15 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.04.14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/050168 2012.08.09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/025444 EN 2013.02.21

(73) 专利权人 巴斯夫公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 A·科卡尼 K·W·福尔马

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 彭飞 林柏楠

(51) Int. Cl.

*C09C 1/42*(2006.01)

*C09D 7/12*(2006.01)

*C04B 33/32*(2006.01)

(56) 对比文件

WO 2006014303 A1, 2006.02.09,

CN 101218309 A, 2008.07.09,

WO 2006014303 A1, 2006.02.09,

CN 101218309 A, 2008.07.09,

US 4906300 A, 1990.03.06,

US 5078793 A, 1992.01.07,

US 4950628 A, 1990.08.21,

CN 1189848 A, 1998.08.05,

审查员 魏燕

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

新一代高岭土基漆体质颜料

(57) 摘要

本发明提供了充分煅烧高岭土体质颜料,其具有25.0或更高的产物莫来石指数(M. I.)。该煅烧高岭土体质颜料可有利地用在漆中以改进耐擦洗和耐磨光性。

1. 高岭土体质颜料,其具有在 2-7 微米的范围内的中值粒度,并包含具有 25.0 至 62.0 的产物莫来石指数的充分煅烧的高岭土。

2. 权利要求 1 的高岭土体质颜料,其中所述充分煅烧的高岭土具有 35.0 至 62.0 的产物莫来石指数。

3. 权利要求 1 的高岭土体质颜料,其中所述充分煅烧的高岭土具有 40.0 至 54.0 的产物莫来石指数。

4. 权利要求 1 的高岭土体质颜料,其进一步含有来自助熔剂的碱金属或碱土金属阳离子。

5. 权利要求 4 的高岭土体质颜料,其含有 0.01 至少于 2.0 重量%的所述阳离子。

6. 权利要求 1 的高岭土体质颜料,其中小于 2 微米的粒度级为 25%至 50%。

7. 包含权利要求 1 的体质颜料的漆组合物。

8. 权利要求 7 的漆组合物,其进一步包含不同于所述充分煅烧的高岭土的着色颜料。

9. 权利要求 8 的漆组合物,其中所述着色颜料是二氧化钛。

10. 权利要求 7 的漆组合物,其包含水性漆。

11. 权利要求 10 的漆组合物,其中所述水性漆包括丙烯酸类聚合物或共聚物。

12. 权利要求 10 的漆组合物,其包括所述充分煅烧的高岭土与不同于所述高岭土的着色颜料的混合物。

13. 权利要求 12 的漆组合物,其中所述着色颜料是二氧化钛。

14. 权利要求 7 的漆组合物,其中所述充分煅烧的高岭土具有 35.0 至 62.0 的产物莫来石指数。

15. 权利要求 7 的漆组合物,其中所述充分煅烧的高岭土具有 40.0 至 54.0 的产物莫来石指数。

16. 形成改进的高岭土体质颜料的方法,其包括:

形成含水高岭土的含水浆料,将所述浆料喷雾干燥成干燥高岭土产物,

以足以将含水高岭土转化成具有 25.0 至 62.0 的产物莫来石指数的充分煅烧的高岭土的温度和时间煅烧所述高岭土产物,和

将所述煅烧高岭土粉碎成具有在 2-7 微米的范围内的中值粒度的粒子。

17. 权利要求 16 的方法,其中在所述浆料形成过程中,或在所述浆料形成后、在喷雾干燥前,将助熔剂添加到所述含水高岭土中。

18. 权利要求 17 的方法,其中所述助熔剂选自碱金属盐和碱土金属盐。

19. 权利要求 18 的方法,其中所述助熔剂选自硼砂、苏打灰和硅酸钠。

20. 权利要求 19 的方法,其中所述助熔剂是具有 2.0 至 3.25 的  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Na}_2\text{O}$  的重量比的硅酸钠。

## 新一代高岭土基漆体质颜料

[0001] 对相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2011 年 8 月 15 日提交的美国临时申请 No. 61/523, 546 的优先权。

### 技术领域

[0003] 本发明涉及煅烧高岭土产品、它们的制造和用途。更具体地,本发明涉及煅烧高岭土体质颜料产品,其表现出之前在煅烧高岭土基体质颜料中没有同时观察到的物理和应用性质的独特组合。这些产品根据本发明提供了改进的耐擦洗和耐磨光性,同时保持或改进了漆和其它涂料组合物中的不透明性。更通常地,本发明的产品显著扩大了煅烧高岭土在漆和其它涂料组合物中的应用范围。

### 背景技术

[0004] 通常用颜料和增量剂的组合配制漆以实现所需的遮盖力、着色强度、光泽、颜色、耐擦洗性、耐磨光性和防沾污性。所选增量剂在一些情况中可以经济地增强配方中的颜料的功能。漆中所用的颜料可包括无机和有机颜料、颜料薄片、不溶性染料和其它耐久着色剂。尽管漆的着色可以仅来自着色颜料,但考虑到所指示的高颜料体积浓度,这在经济上不切实际。二氧化钛广泛用于漆和涂料以改进亮度和不透明度,但它是昂贵的着色颜料。近年来,为开发令人满意的二氧化钛替代物已作出相当大的努力。常见的体质颜料包括碳酸钙、重晶石、硅酸镁、硅酸铝(包括煅烧和含水高岭土)、硅藻土、二氧化硅和云母。为了耐擦洗性、耐磨光性和防沾污性,可以使用霞石正长岩、钠长石和陶瓷微球之类的增量剂。

[0005] 漆中的煅烧高岭土传统上已用于室内高 PVC 平光漆和蛋壳漆。其功能是作为遮光剂以增补更昂贵的颜料并提供消光性以控制涂层的光泽形成。通过部分或完全煅烧含水高岭土的细粒度级,制造这些体质颜料。煅烧高岭土遮光性体质颜料,例如 BASF Corporation 以商标 Satintone™5 和 Satintone™5HB 供应的产品是示例并已证实优于其它体质颜料,例如碳酸钙和含水高岭土。

[0006] 在商业规模下,高岭土煅烧可以在具有热空气对流的回转煅烧窑中或在 Nichols Herreshoff 竖炉中进行。在实验室中,通常使用马弗炉。要煅烧的高岭土通常是具有 4.5 或更高的海格曼细度的细分散粉末。通常通过使干燥高岭土粉末经过适当设计的粉碎法实现这种分散度。

[0007] 对高岭土煅烧领域的技术人员而言,高岭土在加热时会发生一系列晶型变化,它们提供明显不同的物理和化学性质属性。这些最早在 840 至 1200° F (450° -650°C) 范围内发生。在此,含水高岭土脱羟基,随之形成通常被称作“偏高岭土”的非晶态的基本无水材料。

[0008] 随着对偏高岭土施加递增的热,其晶格重构成  $\gamma$ -氧化铝(尖晶石)相。这通常在进料达到 1650 至 1750° F (900 至 955°C) 温度范围时发生。在这一温度以上, $\gamma$  氧化铝逐渐转化成莫来石。在 2300° F (1260°C) 下,基本完全转化成莫来石。在更高温度下,该合成矿物基质再重构成方石英。X-射线衍射法(XRD)是评估尖晶石晶格中存在的莫来石含

量的便利方式。莫来石指数(M. I.)是用于量化材料中的莫来石量的定量 x-射线衍射法。通过将峰的面积积分并将未知样品的积分峰强度与校准曲线进行比较,进行量化。通常使用从 0%到 100%以 10%莫来石增量构成的样品形成校准曲线。因此,莫来石指数 35 是指样品含有大约 35%莫来石。由于质量吸收或优选取向通常不计入考虑,莫来石指数值不能准确被标作百分比,而是以相对意义用作样品中的莫来石的有效百分比范围。通常,在煅烧后,惰性基质通常具有 40-60% SiO<sub>2</sub>和 60-40% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0009] 煅烧高岭土体质颜料在许多工业用途,例如纸张涂布、纸张填充、漆、塑料等中已使用数十年。在这些用途中,高岭土体质颜料赋予最终产品许多合意的性质:增补 TiO<sub>2</sub>/不透明性、光泽控制、电阻率、强度(在塑料中)、摩擦(在纸中)。纸张涂布和填充用途几乎只要细的充分煅烧高岭土颜料,例如 BASF Corporation 制造的 93%亮度的 **ANSILEX<sup>®</sup>-93** 颜料。参见例如美国专利 No. 3, 586, 523, Fanselow 等人,其描述了由超细 Tertiary“硬”超细高岭土制造这样的颜料。术语“充分煅烧”是有意义的,因为其规定了相当窄范围的煅烧高岭土基质结构。煅烧进展至尖晶石相并在仅含少量(10 重量%或更少)莫来石时停止。

[0010] 如共同转让的 U. S. 6, 136, 086 中所公开,通过在煅烧前将助熔剂(flux)添加到含水高岭土进料中,可以降低发生上述结晶转变的温度。参考美国专利 No. 2, 307, 239, Rowland,这是煅烧高岭土颜料领域中的开创性专利。这一专利广泛公开了在煅烧前将各种碱金属和碱土金属化合物添加到粘土中。

[0011] 发明概述

[0012] 通过扩大高岭土热处理的范围,可以制造尖晶石 / 莫来石晶格,其提高产物晶格的硬度并在漆和其它涂料组合物中提供增加的不透明度益处。通过将高百分比的煅烧高岭土转化成莫来石,可以将产物莫氏硬度提高到 6.0 至 6.5 范围。这种硬度水平与更广泛用作室内和室外漆用途中的增量剂的天然矿物,如霞石正长岩和合成陶瓷微球一致。这种新型煅烧高岭土还提供改进的不透明度潜力。

[0013] 用于漆用途的典型煅烧高岭土具有在 3.0 至 10.0 范围内的莫来石指数(M. I.),这与 4.0 至 5.0 的莫氏硬度相关联。具有至少 25.0 的 M. I. 的煅烧高岭土粒子可有利地用于漆和其它涂料用途以提供提高的耐擦洗和耐磨光性并且是比典型的硬漆增量剂,例如霞石正长岩或陶瓷微球好的遮光剂。

[0014] 发明详述

[0015] 本发明涉及可以与一种或多种颜料结合使用并基于高岭土的新型体质颜料。已通过含水高岭土选择 / 选矿、助熔剂的添加和高温烧制的组合设计出了体质颜料的独特性质。通过实现 25.0 或更高的产物 M. I.,可以有益地影响耐擦洗性和耐磨光性之类的性质。可以设计更硬更耐久的尖晶石 / 莫来石晶格。可以使用助熔剂降低获得这些性质优点所需的煅烧温度。

[0016] 本发明的体质颜料是煅烧高岭土。通常,由细的硬质中乔治亚第三纪(middle Georgia Tertiary)高岭土原料(例如美国专利 No. 3, 586, 523 中提到的那些)制造充分煅烧的高岭土体质颜料,其具有分别约 0.90-1.1%的 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和 1.0-1.8% TiO<sub>2</sub>的铁和钛污染。长期以来的做法是通过物理或物理-化学方式,例如泡沫浮选、选择性絮凝、磁性提纯、漂白及其组合,以不同的程度除去这些杂质。在任何情况中,可任选地对粘土选矿以增强亮度。通常还将该粘土分级以获得所需粒度分布。在任何情况中,用于制备本发明体质颜料的高

岭土通常已通过常规技术至少除砂并分级为所需粒度范围,并任选地选矿以增强亮度。

[0017] 在本发明中,以足以将含水高岭土转化成尖晶石、然后将目标百分比的尖晶石转化成莫来石的温度和持续时间进行煅烧。煅烧温度和停留时间取决于所用工艺构造。煅烧步骤的温度上限取决于最终晶格中所需的莫来石的量。在 1400℃至 1600℃温度下的高岭土煅烧将基本所有高岭土转化成莫来石。在这一温度范围内,高岭土热处理的控制成问题并可能生成不想要的方石英。相应地,限制煅烧温度和煅烧时间以实现 25.0 至 62.0 的产物 M. I., 包括 35.0 至 62.0。还例举了实现 40.0 至 54.0 的产物 M. I. 的煅烧条件。要指出,助熔剂的添加也会影响这两个要求。

[0018] 将煅烧炉的含水高岭土进料干燥和粉碎以向热处理提供细分散粉末。在后面的实施例中,将用于煅烧的含水高岭土进料阴离子分散以供选矿并喷雾干燥。这仅是高岭土煅烧领域的技术人员可用的许多方法之一。产物均匀加热至必要温度是使粗附聚物(这会降低体质颜料的耐擦洗性/耐磨光性水平并影响涂料组合物的成膜特性)的生成减至最少。因此,在煅烧后将煅烧产物粉碎成细分散粉末。这种磨碎步骤的验收标准是 2.0 重量%或更少的粒子 +325 目。

[0019] 优选地,在干燥和煅烧之前将助熔剂添加到含水高岭土中。所需的助熔剂剂量和助熔剂类型取决于含水高岭土进料形态及其粒度分布。可以在含水高岭土的选择过程中的各种点在水存在下将助熔剂与高岭土混合。例如,可以在高岭土浆料形成过程中或之后加入助熔剂。如果在浆料形成过程中加入,该助熔剂可充当分散剂以改进高岭土分散。尽管不是必须的,但优选在临喷雾干燥前将助熔剂添加到阴离子分散的含水高岭土浆料中。干燥之后,将煅烧炉进料粉碎,然后在 1050 至 1300℃之间煅烧。煅烧温度取决于产物 M. I. 的所需水平和工艺停留时间。将煅烧产物在用于配制漆、纸张涂料色料、塑料、橡胶和其它用途之前粉碎。

[0020] 在利用本发明制备体质颜料时可以使用多种多样的助熔剂。这些包括碱金属和碱土金属离子的金属氧化物盐、碳酸盐或它们的组合。典型的金属氧化物是氧化硼、硅酸盐、碱金属和碱土金属氧化物、锆酸盐、磷酸盐、氧化铝、氧化锑、氧化铅、氧化锌、氧化砷和锆酸盐。还包括硼酸。典型的碳酸盐是碱金属和碱土金属碳酸盐,例如碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钙和碳酸镁。这一列举不是穷举的。还包括暴露在空气中时在煅烧温度下能够形成金属氧化物的碱金属或碱土金属的有机和无机非氧化物盐,包括卤化物、硝酸盐、乙酸盐、氢氧化物、硫酸盐和有机聚合电解质,例如聚[丙烯酸]的钠盐。优选的助熔剂是碱金属和碱土金属的硼氧化物、硅酸盐、磷酸盐、碱金属和碱土金属的碳酸盐和碳酸氢盐或它们的组合。尤其优选的是硼砂[硼酸钠,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , 水合或无水形式]、苏打灰 [ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ] 和  $\text{SiO}_2$  与  $\text{Na}_2\text{O}$  的重量比为 2.00 至 3.25 的硅酸钠。由于硅酸钠的易得性、易与浆料形式的含水高岭土混合、低剂量要求和低成本,硅酸钠是尤其优选的。煅烧高岭土产物通常含有 0.01 至小于 2.0 重量%的少量活性助熔剂阳离子。

[0021] 一般而言,该煅烧高岭土产物具有通过 Micromeritics, Atlanta, Ga 制造的 **Sedigraph®** 5120 粒度分析仪测得的 1.0 至 10.0 微米的中值粒径。也例举通过 **Sedigraph®** 5120 测得的 2 至 7 微米的粒径。优选地,大于 44 微米(+325)的产物重量分数为大约 0.01 至 1.0 重量%。另外,优选地,小于 2 微米的粒度级为 25-50%。

[0022] 本发明的体质颜料可有效用在漆中。这样的漆包括,但不限于,水性漆、溶剂漆等。在一个非限制性实例中,该体质颜料包含在水性漆中。在这一实例的一个非限制性方面中,水性漆中所用的一种或多种聚合物包括,但不限于,乙酸乙烯酯、苯乙烯、苯乙烯-丁二烯、乙酸乙烯酯-氯乙烯、丙烯腈-丁二烯、异戊二烯、偏二氯乙烯-丙烯腈、偏二氯乙烯-乙酸乙烯酯、氯乙烯-丙烯腈、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的乳液聚合物,以及它们与其它乙烯基单体的共聚物、羧酸化的合成的和天然的橡胶,等等。其它可用和公知的水性漆包括环氧树脂、醇酸树脂、邻苯二甲酸醇酸树脂、乳化干性油、聚苯乙烯等。在一个具体的非限制性实例中,该水性漆是乳胶漆。乳胶漆的一个非限制性实例可包括丙烯酸乳胶;但要认识到,可以使用许多其它或附加类型的乳胶漆。

[0023] 在本发明的另一非限制性方面中,可以与体质颜料结合使用的颜料包括白色遮盖颜料和/或有色的有机和/或无机颜料。该颜料常用在漆或涂料中以提供更好的“遮盖力”和/或覆盖力。通常,着色颜料具有至少大约 1.8、通常至少大约 2.0 的折射率;但是,可以认识到,该颜料可具有其它折射率值。白色颜料的非限制性实例可包括,但不限于,金红石和/或锐钛矿二氧化钛、碱性硅酸铅、立德粉、加钛立德粉、钛-钡颜料、钛-钙颜料、钛-镁颜料、硫化锌、钛酸铅、氧化锑、氧化锆、硫化钡、铅白、氧化锌、含铅氧化锌等,和/或它们的一种或多种组合。在一个具体的非限制性实例中,白色颜料包括至少大约 20% 的二氧化钛。在另一具体的非限制性实例中,白色颜料包括至少大约 50% 的二氧化钛。当在遮盖颜料中包括二氧化钛时,二氧化钛的平均粒度为大约 0.1-0.5 微米;但是,可以认识到,可以使用更大或更小的粒度。颜料与本发明的体质颜料的相对比例可广泛改变,但颜料通常以提供所需漆覆盖力或遮盖力的浓度存在,体质颜料以为漆提供所需总颜料体积浓度的量存在。漆或涂料中体质颜料与颜料的重量比通常为至少大约 0.1,通常大约 0.1-4:1;但是,可以使用其它重量比。

[0024] 在本发明的另一非限制性方面中,该漆或涂料包括增稠剂。许多覆盖剂(例如漆)包含增稠剂以改变该漆的流变性质,从而确保良好的涂铺、操作和/或其它或附加应用特性。在一个非限制性实施方案中,漆形式的覆盖剂包括增稠剂,例如但不限于,羧酸化的增稠剂、氨基甲酸乙酯缔合型增稠剂、聚丙烯酸增稠剂、纤维素增稠剂等;但是,在覆盖剂中可以使用其它或附加的增稠剂。

[0025] 该漆可包括一种或多种其它成分,例如聚结溶剂(例如 2-苯氧基乙醇、二乙二醇丁醚、邻苯二甲酸二丁酯、二乙二醇、2,2,4-三甲基-1,1,3-戊二醇单异丁酸酯等)、消光剂(例如二氧化硅等)、增塑剂、pH 调节剂、着色剂、防冻剂(例如乙二醇等)、表面活性剂、消泡剂、分散剂、消泡剂、水、溶剂、气味剂、防腐剂和/或抗微生物剂。

[0026] 可以使用常规技术制备该漆或涂料。在一个非限制性实施方案中,漆的成分可以在高剪切下一起掺合,以形成常被称作“碎料(the grind)”的混合物。

[0027] 这种混合物的稠度与泥浆相当,以使用高剪切搅拌器有效分散成分。在该碎料的制备过程中,使用高剪切能打散附聚的粒子。未包括在该碎料中的成分常被称作“配漆(the letdown)”。配漆的粘度比碎料低得多并通常用于稀释碎料以获得具有适当稠度的最终漆或涂料。碎料与配漆的最终混合通常在低剪切混合下进行;但这不是必须的。

[0028] 实施例 1

[0029] 制备如表 1 中所示的漆组合物的制剂,其中使用具有 53.0 的产物 M. I. 的霞石正

长岩和煅烧高岭土作为体质颜料。

[0030] 表 1

优质室内平光漆制剂	
	PBW
[0031] TiO <sub>2</sub>	310.0
水	70.0
乙二醇	21.6
分散剂	18.0
缓冲剂	0.5
润湿剂	3.0
消泡剂	1.0
体质颜料	245.0
Attagel® 50	3.0
海格曼细度 3 至 4, 然后加入	
水	85.4
[0032] 增稠剂	26.8
丙烯酸类乳状液	325.0
聚结剂	13.4
不透明聚合物	41.3
抗微生物剂	1.3
杀菌剂	3.5
消泡剂	3.0
总计	1171.7

[0033] 漆的遮盖力、光泽和薄膜性质的试验结果显示在表 2 中。

[0034] 表 2

[0035]

	霞石正长岩	霞石正长岩	霞石正长岩	53.0 M.I.煨 烧高岭土
性质	2 微米	3.5 微米	11 微米	2.8 微米
粘度, KU (Krebs 单位)	102	102	100	99
对比率 3 密尔	98.24	97.53	97.22	97.80
反射比	90.49	90.77	91.13	89.32
Hunter L	96.78	96.88	96.99	96.64
Hunter a	-0.77	-0.80	-0.83	-0.94
Hunter b	1.53	1.51	1.47	2.16
光泽@20 度	1.30	1.30	1.40	1.30
光泽@60 度	3.00	3.40	3.90	2.40

[0036]

光泽@85 度	11.40	6.90	2.00	1.50
着色强度: vs 商业对照物	99.28	97.98	93.90	98.92
粘度 ICI, 泊	1.58	1.52	1.52	1.60
耐擦洗性 7 天固化 (ASTM D2486-06)				
样品平均	1216	1188	1513	1711
商业对照物平均	1338	1278	1280	1412
擦洗变化 %	-8	7	18	21
耐磨光性 4 天固化 (ASTM D6736-08)				
未擦洗的光泽度 20°, 60°, 85°	1.3 2.9 11.9	1.3 3.2 7.3	1.4 3.6 1.9	1.3 2.3 1.4
擦洗后的光泽度 20°, 60°, 85°	1.4 3.9 17.0	1.4 3.9 10.5	1.4 3.8 2.7	1.3 2.8 3.2
光泽度差异	0.1 1.0 5.1	0.1 0.7 3.2	0 0.2 0.8	0 0.5 2.9

[0037] 对比率衡量遮盖力或不透明度。0.98 或更高的值意味着完全遮盖。着色强度是白漆降低有色分散体(例如在这种情况下为炭黑分散体)的强度的量度。对照物被赋值为 100, 其它的与其进行比较。商业对照物是购自五金店的优质漆。



[0038] 通过 ASTM 方法 D2486-06 进行擦洗试验并通过 ASTM D6736-08 测量耐磨光性。在擦洗试验中,使用研磨介质对已风干 7 天的漆膜施以反复刷洗动作。除掉漆膜所需的循环数是用作耐擦洗循环的数。耐磨光性使用类似方法,但在这种情况中在试验之前和之后测量光泽并将变化报道为耐磨光性。

[0039] 从表 2 中看出,本发明的高岭土体质颜料实现了性质的组合,包括非常低的光泽、良好的遮盖和着色强度、优异的耐擦洗性和优异的耐磨光性。在单一产品中难以实现这种组合。含煅烧高岭土的漆与含各种粒度的霞石正长岩的漆的比较表明,本发明的体质颜料看起来将所有等级的霞石正长岩的最佳性质并入单一产品中。本发明的产品能够实现非常低的光泽,因此非常适用于平光漆。由于其产物 M. I. 高,该煅烧高岭土具有非常高的硬度,有助于高耐擦洗性。独特的粒度分布提供了良好的遮盖力、着色强度和低光泽的组合。