

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480029809.1

[51] Int. Cl.

C09C 1/42 (2006.01)

C04B 33/04 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 11 月 22 日

[11] 公开号 CN 1867641A

[22] 申请日 2004.7.15

[21] 申请号 200480029809.1

[30] 优先权

[32] 2003.8.11 [33] US [31] 60/493,808

[86] 国际申请 PCT/US2004/018934 2004.7.15

[87] 国际公布 WO2005/019349 英 2005.3.3

[85] 进入国家阶段日期 2006.4.11

[71] 申请人 英默里斯高岭土公司

地址 美国乔治亚州

[72] 发明人 E·J·萨尔 T·L·阿德金斯

S·C·拉珀 J·费拉

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 王景朝

权利要求书 3 页 说明书 23 页

[54] 发明名称

高白度变高岭土和高白度充分煅烧高岭土

[57] 摘要

本发明涉及具有最佳白度和亮度性能的煅烧高岭土。该煅烧高岭土可包含变高岭土、充分煅烧高岭土或急骤煅烧高岭土。该高岭土可由已经过增强磁分离的含水高岭土煅烧而成。所得煅烧高岭土按 Hunter lab coordinate L 值定义的白度为至少约 (96)。煅烧高岭土还有至少约 (90) 的亮度, 如 Technibrite TB-1C 仪器所测。本发明还涉及制备煅烧高岭土的方法。本发明还涉及包含这类煅烧高岭土的漆、聚合物、涂料、陶瓷、纸和水泥产品。

1. 一种制造煅烧高岭土的方法，包括下列步骤：
 - (a) 提供含水高岭土；
 - (b) 对含水高岭土进行增强磁分离；
 - (c) 在约 500℃ ~ 约 1200℃ 的温度下加热该含水高岭土，加热时间要足以使该含水高岭土至少部分脱羟基；以及
 - (d) 获得按 Hunter lab coordinate L 值定义的白度为至少约 96 的煅烧高岭土。
2. 按照权利要求 1 的方法，其中(d)中的煅烧高岭土用 Technibrite TB-1C 仪器测得的亮度为至少约 90。
3. 按照权利要求 1 的方法，其中(d)中的煅烧高岭土用 Technibrite TB-1C 仪器测得的亮度为至少约 91。
4. 按照权利要求 1 的方法，其中 (d) 中煅烧高岭土的 Hunter lab coordinate L 值为至少约 97。
5. 按照权利要求 1 的方法，其中 (b) 中的煅烧高岭土以水浆料的形式存在。
6. 按照权利要求 5 的方法，其中所述浆料包含磁增强试剂。
7. 按照权利要求 6 的方法，其中所述磁增强试剂包含至少一种选自金属氧化物和混合金属氧化物的磁性氧化物。
8. 按照权利要求 6 的方法，其中磁增强试剂包含涂有表面活性剂的金属氧化物。
9. 按照权利要求 6 的方法，其中磁增强试剂包含涂有表面活性剂的氧化铁。
10. 按照权利要求 6 的方法，其中磁增强试剂在受到能维持转子叶片端速为至少约 50 英尺/秒的转子设备作用时是剪切稳定的。
11. 按照权利要求 8 的方法，其中表面活性试剂以约 5%活度的量存在于磁增强试剂中。
12. 按照权利要求 1 的方法，其中含水高岭土在 (c) 之前已经过至少一种精选工艺。
13. 按照权利要求 12 的方法，其中所述至少一种工艺选自搅拌、去粗砂、泡沫浮选、选择性絮凝和沥滤。
14. 按照权利要求 1 的方法，其中 (c) 中的加热时间要足以使含

水高岭土完全脱羟基。

15. 按照权利要求 1 的方法, 其中 (c) 中的加热包括急骤煅烧。

16. 按照权利要求 1 的方法, 其中 (c) 中的加热包括在约 800℃ ~ 约 1200℃ 的温度下加热含水高岭土。

17. 按照权利要求 1 的方法, 其中 (c) 中的加热包括在约 800℃ ~ 约 950℃ 的温度下加热含水高岭土。

18. 按照权利要求 1 的方法, 其中 (c) 中的加热包括在约 900℃ ~ 约 1200℃ 的温度下加热含水高岭土。

19. 按照权利要求 1 的方法, 其中 (c) 中的加热包括在约 700℃ ~ 约 900℃ 的温度下加热含水高岭土。

20. 按照权利要求 1 的方法, 其中 (c) 中的加热包括在约 800℃ ~ 约 850℃ 的温度下加热含水高岭土。

21. 按照权利要求 1 的方法, 其中 (c) 中的加热包括在至少约 900℃ 的温度下加热含水高岭土, 以及 (d) 中的煅烧高岭土的 Hunter lab coordinate L 值为至少约 97.5。

22. 按照权利要求 1 的方法, 其中 (c) 中的加热包括在至少约 900℃ 的温度下加热含水高岭土, 以及 (d) 中的煅烧高岭土的 Hunter lab coordinate L 值为至少约 98。

23. 用按照权利要求 1 的方法制备的煅烧高岭土。

24. 一种包含由增强磁分离含水高岭土煅烧的高岭土的组合物, 其中该煅烧高岭土在干燥时按 Hunter lab coordinate L 值定义的白度为至少约 96。

25. 按照权利要求 24 的组合物, 其中该干燥煅烧高岭土用 Technibrite TB-1C 仪器测得的亮度为至少约 90。

26. 按照权利要求 25 的组合物, 其中该干燥煅烧高岭土用 Technibrite TB-1C 仪器测得的亮度为至少约 91。

27. 按照权利要求 24 的组合物, 其中该干燥煅烧高岭土按 Hunter lab coordinate L 值定义的白度为至少约 97。

28. 按照权利要求 27 的组合物, 其中该干燥煅烧高岭土用 Technibrite TB-1C 仪器测得的亮度为至少约 91。

29. 按照权利要求 24 的组合物, 其中该高岭土包含充分煅烧高岭土。

30. 按照权利要求 24 的组合物, 其中该高岭土包含变高岭土。
31. 按照权利要求 24 的组合物, 其中该高岭土包含急骤煅烧高岭土。
32. 包含按照权利要求 24 的组合物的漆。
33. 包含按照权利要求 24 的组合物的聚合物。
34. 包含按照权利要求 24 的组合物的陶瓷。
35. 包含按照权利要求 24 的组合物的纸涂料。
36. 涂有按照权利要求 35 的纸涂料的纸。
37. 包含按照权利要求 24 的组合物的填料。
38. 包含按照权利要求 37 的填料的填充纸。
39. 包含按照权利要求 24 的组合物的水泥产品涂料。
40. 涂有按照权利要求 39 的涂料的水泥产品。
41. 包含按 Hunter lab coordinate L 值定义的白度为至少约 96 的变高岭土的组合物。
42. 按照权利要求 41 的组合物, 其中所述变高岭土用 Technibrite TB-1C 仪器测得的亮度为至少约 91。
43. 按照权利要求 41 的组合物, 其中所述变高岭土按 Hunter lab coordinate L 值定义的白度为至少约 97。
44. 包含按照权利要求 41 的组合物的漆。
45. 包含按照权利要求 41 的组合物的聚合物。
46. 包含按照权利要求 41 的组合物的陶瓷。
47. 包含按照权利要求 41 的组合物的纸涂料。
48. 涂有按照权利要求 47 的纸涂料的纸。
49. 包含按照权利要求 41 的组合物的填料。
50. 包含按照权利要求 49 的填料的填充纸。
51. 包含按照权利要求 41 的组合物的水泥产品涂料。
52. 涂有按照权利要求 51 的涂料的水泥产品。

高白度变高岭土和高白度充分煅烧高岭土

[001]本申请要求 2003 年 8 月 11 日提交的 U.S.临时专利申请 No.60/493,808 的优先权。

[002]本发明涉及具有高白度和亮度的煅烧高岭土。该煅烧高岭土可以是变高岭土、充分煅烧高岭土或急骤煅烧高岭土。这些高岭土可具有许多用途，包括作漆和涂料组合物中的填料或增量剂。更一般地说，本发明的产品可用在要使用煅烧高岭土的任何地方。

[003]煅烧高岭土是从含水高岭土产生的。颗粒状高岭土在自然界中以含水形式出现并以含羟基官能团的晶体结构存在。颗粒状高岭土经过热加工可转化为煅烧形式。这类加工使颗粒状高岭土脱羟基。在煅烧期间，含水高岭土从晶体转化为无定形。进一步，在煅烧期间，一般会出现聚集。

[004]煅烧高岭土可用来改进颜料的不透明性，并已广泛用作漆、塑料、橡胶、密封剂中的颜料和陶瓷、水泥产品和其它应用组合物的原材料。例如，煅烧高岭土可用作漆和涂料中的消光剂。它们能有助于控制最终干燥漆膜表面的光泽度。对于光学漆膜性能，它们能使漆膜具有不透明性、白度和其它所需的性能。它们还可用作增量剂部分代替二氧化钛和其它较昂贵的颜料而白度或不透明性的损失极小。

[005]但是，粗含水高岭土常含有能使矿物变色的污染物。这些污染物可以是，例如，铁-和/或钛-基杂质。这种变色可转移到所得的煅烧高岭土中，使其亮度和/或白度降低。纯化颗粒矿物的典型方法包括泡沫浮选处理、选择性絮凝，或在杂质是磁活性的情况下，磁分离。但现在仍需要从纯化含水高岭土制备具有所需光学性能如高白度和亮度的煅烧高岭土颜料。

[006]本发明的一个方面提供制造煅烧高岭土的方法，它包括下列步骤：

(a) 提供含水高岭土；

(b) 对含水高岭土进行增强磁分离；

(c) 把含水高岭土加热到约 500℃ ~ 约 1200℃ 的温度下，加热时间要足以使含水高岭土至少部分脱羟基；和

(d) 获得按 Hunter lab coordinate L 值定义的白度为至少约 96 的煅烧高岭土。

[007] 本发明的另一个方面提供包含从增强磁分离含水高岭土煅烧的高岭土的组合物，其中该高岭土在干燥时按 Hunter lab coordinate L 值定义的白度为至少约 96。

[008] 本发明的另一个方面提供包含按 Hunter lab coordinate L 值定义的白度为至少约 96 的变高岭土的组合物。

[009] 本发明的一个方面提供具有高白度和亮度的煅烧高岭土。颜料的颜色可以用 Hunter $L^*a^*b^*$ 坐标系评价，其中 L^* 是颜料白度的量度。或者白度也可以按 ASTM-E-313 标准方法测量。亮度可用 Technibrite TB-1C 仪器或 Hunter UltraScan XE 仪器测量。

[010] 本发明的另一个方面提供按 Hunter lab coordinate L 值定义的白度为至少约 96，例如 L 值为至少约 97，L 值为至少约 97.5 或 L 值为至少约 98 的煅烧高岭土。在另一个方面中，本发明提供用 Technibrite TB-1C 仪器测量的亮度为至少约 90，例如，亮度为至少约 91 的煅烧高岭土。获得煅烧高岭土方法可以是让含水高岭土经受增强磁分离，然后进行煅烧。

[011] “煅烧高岭土”，如本文所用，是指已用热处理方法从相应的（天然存在的）含水高岭土转化为脱羟基形式的高岭土。除其它性能发生变化外，煅烧还把高岭土结构从晶体变为无定形。实施煅烧的方法是以任何已知方法热处理粗粒或细粒含水高岭土，例如，在约 500℃ ~ 约 1200℃，如约 800℃ ~ 约 1200℃、约 800℃ ~ 约 950℃、约 900℃ ~ 约 1200℃、约 700℃ ~ 约 900℃、约 800 ~ 约 850℃。在另一个实施方案中，可以在约 900℃，或至少约 900℃ 的温度下加热含水高岭土。

[012] 含水高岭土晶体形式的变化程度可依赖于含水高岭土所受的热量。一开始，在暴露于热时，含水高岭土会发生脱羟基。在低于最高约 850 ~ 900℃ 的温度下，常把产物看作实际上已脱羟基，把所得无定形结构称作变高岭土。在该温度下的煅烧常称为“部分煅烧”，以及产物也可称为“部分煅烧高岭土”。进一步加热到约 900 ~ 950℃ 以上的温度会导致进一步的结构变化，如致密化。在这些较高温度下的煅烧一般称为“充分煅烧”，以及产物一般称为“充分煅烧高岭土”。

[013] 进一步煅烧会导致形成富铝红柱石。浓度为按照本发明组合

物总重量的约 2 重量%~约 40 重量%的富铝红柱石在某些最终应用如陶瓷催化剂基体,如堇青石基体中可能有用。在其它实施方案中,富铝红柱石的存在量,可以是组合物总重量的约 2 重量%以上,约 5 重量%以上,或约 8 重量%以上。

[014]因此,“煅烧的”(或“煅烧”),如本文所用,可包括任何煅烧程度,包括部分(变)、完全和/或急骤煅烧在内。

[015]有效的煅烧方法包括,但不限于,均热煅烧和急骤煅烧。在均热煅烧中,含水高岭土要在如本文所述约 500℃~约 1200℃的温度下,例如在约 800℃~约 1200℃的温度下,或最高约 850~900℃的温度下,或至少约 900~950℃的温度下加热处理,加热时间要足以使高岭土脱羟基(例如,从至少数分钟至 5 或更多个小时)。在急骤煅烧中,含水高岭土要迅速加热短于约 1 秒钟,在本文所述的温度下一般都短于约 0.5 秒。

[016]煅烧含水高岭土所用的炉、窑或其它加热设备可以是任何已知类型。适合进行均热煅烧的已知设备包括高温烘箱、转窑和立式窑。实施急骤煅烧的已知设备包括涡流式流体流动加热设备,如 WO 99/24360 中所述的那些,其公开内容引于此供参考。

[017]本发明的另一个方面提供制造煅烧高岭土的方法,该方法包括下列步骤:

(a) 提供含水高岭土;

(b) 对含水高岭土进行增强磁分离;

(c) 在约 500℃~约 1200℃的温度下加热含水高岭土,加热时间要足以使含水高岭土至少部分脱羟基;以及

(d) 获得按 Hunter lab coordinate L 值定义的白度为至少约 96 的煅烧高岭土,例如, L 值至少约 97、至少约 97.5 或至少约 98。在一个实施方案中,煅烧高岭土用 Technibrite TB-1C 仪器测得的亮度为至少约 90,例如亮度至少约 91。

[018]“加热含水高岭土”是指以上讨论的任何煅烧工艺。加热到某一温度可包括仅在一个温度下、在两个或更多个不同温度下或在一个温度范围内加热含水高岭土。取决于加热时间和温度,加热可进行一段时间,以使含水高岭土部分或充分煅烧或脱羟基。例如,在一个实施方案中,加热时间要进行到足以部分煅烧含水高岭土。在另一个

实施方案中，加热时间要进行到足以充分煅烧含水高岭土。

[019]在一个实施方案中，(c)中的加热包括在约 700℃ ~ 约 900℃ 的温度下加热含水高岭土。

[020]在另一个实施方案中，(c)中的加热包括在约 800℃ ~ 约 850℃ 的温度下加热含水高岭土。

[021]在另一个实施方案中，(c)中的加热包括在至少约 900℃ 的温度下加热含水高岭土，以及 (d) 中煅烧高岭土的 Hunter lab coordinate L 值为至少约 97，例如 L 值至少约 97.5。

[022]在另一个实施方案中，(c)中的加热包括在至少约 900℃ 的温度下加热含水高岭土，以及 (d) 中煅烧高岭土的 Hunter lab coordinate L 值为至少约 98。

[023]要用增强磁分离处理的含水高岭土可以市购。或者含水高岭土也可以通过精制天然存在的高岭土获得。天然存在的典型高岭土包括从巴西，如从 Rio Capim 区；从澳大利亚；从美国，如从 Georgia；从英国和中国获得的那些。

[024]煅烧之前，含水高岭土可先经过磁分离。在进行磁分离时，颗粒状高岭土要通过暴露在高强度磁场中的钢质基体。磁场在基体横向上产生一个梯度。由于磁性颗粒响应磁梯度，磁性颗粒就被选择性地从非磁性颗粒中分离出来，即非磁性颗粒如高岭土可通过基体而磁活性颗粒留下。改进磁分离的方法可以是磁化非磁活性材料，使非磁性材料被选择性地分离出来，本文又称之为增强磁分离。非磁性颗粒，或弱磁性材料，如钛酸亚铁或其它天然存在于高岭土的色体，可通过加入磁增强试剂而被磁化。使用磁增强试剂的方法在 U.S. 专利 6,006,920 中已有所述，其全部公开内容引于此供参考。

[025]按照一个实施方案，在高岭土中可加入磁增强试剂，使之磁化并使它能用磁分离法强化除去。在一个实施方案中，磁增强试剂是包含至少一种磁性氧化物水溶液的组合物。在另一个实施方案中，磁增强试剂还包含至少一种表面活性剂，其作用是形成或增加高岭土与至少一种磁性氧化物之间的粘附性。所述至少一种表面活性剂可以是单一表面活性剂或几种表面活性剂的混合物。磁增强试剂可包含至少一种涂有至少一种表面活性剂的磁氧化物。

[026]典型的磁增强试剂包括一般由通式 M_xO_y 代表的那些金属氧

化物，其中 M 是至少一种金属以及 x 和 y 值取决于至少一种金属的电荷。 M_xO_y 可代表单一金属氧化物或混合金属氧化物，即具有 2 种或多种不同金属类型或不同金属电荷的金属氧化物，如由通式 $M_xM'_yO_z$ 代表的氧化物。代表性金属包括 Fe、Ni、Co、Mn 和 Nb。典型的磁性氧化物可包括，例如，氧化铁、氧化钴、氧化镍和任何金属组合的氧化物，如亚正铁氧化物、钴铁氧化物 ($CoFe_2O_4$)、 $NiFe_2O_4$ 。其它适用的磁性氧化物已描述在 U.S. 专利 4,906,382 (Hwang)、U.S. 专利 4,834,898 (Hwang)、U.S. 专利 4,125,460 (Nott 等)、U.S. 专利 4,078,004 (Nott 等) 中，其中的全部公开内容引于此供参考。

[027]表面活性剂增加磁性氧化物与非磁性材料如含水高岭土之间的亲合力。在一个实施方案中，所述至少一种表面活性剂包括带疏水长尾以及浊点在 65℃ 以上的分子。在另一个实施方案中，所述至少一种表面活性剂具有较低的疏水-疏岩平衡 (HLB) 值，如 10 或更小、9 或更小、8 或更小、7 或更小、6 或更小，或 5 或更小，其中 HLB 等于分子内亲水基与疏水基重量百分数之比。典型的表面活性剂包括 U.S. 专利 5,527,426 (Marwah 等) 中所列出的那些。

[028]典型的磁增强试剂包括某些以 95DM144 或 9868 出售的 Nalco 产品 (Ondeo-Nalco Chemical Co. Naperville, Ill)。

[029]在一个实施方案中，表面活性剂以约 5% 的活度，即磁性金属氧化物的固体浓度约为 5% 的量存在于磁增强试剂中。在约 5% 活度时，磁增强试剂的存在量可以是约 0.5 磅/吨高岭土 ~ 约 7.5 磅/吨高岭土，例如约 1.0 ~ 约 5.0 磅/吨高岭土，约 1.5 ~ 约 4.0 磅/吨高岭土，或约 2.0 ~ 约 3.5 磅/吨高岭土。

[030]在一个实施方案中，高岭土要作为含磁增强试剂的浆料或悬浮液，如水浆料，经受磁分离。在磁分离之前，高岭土浆料可受高剪切作用，即浆料要经调节。高剪切可以用能够维持转子叶片端速至少约 50 英尺/秒，例如转子端速为约 50 ~ 约 200 英尺/秒或转子端速为约 125 ~ 约 150 英尺/秒的任意类转子设备来实现。适用的转子设备包括转子-定子型研磨机，例如，Kady International (Scarborough, Ma.) 制造的转子-定子研磨机 (“Kady 研磨机”) 和 Impex (Milledgeville, Ga) 制造的转子-定子研磨机 (“Impex” 研磨机)；叶片型高剪切研磨机，如 Cowles 叶片 (Morehouse Industries, Inc., Fullerton, Calif.)；

和高剪切介质研磨机，如沙磨机。

[031]在一个方面中，磁增强试剂在能维持转子叶片端速至少约 50 英尺/秒或本文所述的任何转子叶片端速的转子设备的作用下是剪切稳定的。

[032]高岭土浆料的调节时间要足以增强后续磁分离步骤，只要不有损于高岭土的质量即可。调节时间可随施加剪切作用所用的设备而变。调节时间可以是大于 0 秒的任何适当时段。例如，用 kady 研磨机调节时，滑泥可调节约 1 分钟～约 10 分钟，典型的时段可以为约 2 分钟～约 8 分钟、约 3 分钟～约 6 分钟或约 4 分钟～约 5 分钟。根据其它设备与 kady 研磨机相比所施的相对剪切，上述典型时段可适用于其它剪切设备，本领域的技术人员熟悉如何将它们应用于其它设备。

[033]在一个实施方案中，增强磁分离包括让含有磁增强试剂的高岭土浆料通过一个高强度磁分离机。磁分离机可包含具有开放式结构的不锈钢基体，如不锈钢绒、不锈钢球、钉、图钉等。基体受磁场作用，在基体横向上建立起磁梯度。在一个实施方案中，高岭土受强磁场，如至少约 0.5 千高斯的强磁场作用。

[034]高岭土在增强磁分离之前可用本领域内普通技术人员熟知的方法进行水搅拌和/或去粗砂。除增强磁分离以外，含水高岭土还可经过一个或多个众所周知的其它精选步骤，以除去不需要的杂质。例如，精制高岭土浆料可经历臭氧化、沥滤（漂洗）、泡沫浮选，选择性絮凝和/或过滤。在一个实施方案中，含水高岭土在 (c) 之前，即在把含水高岭土加热到使含水高岭土至少部分脱羟基的温度前，可经历至少一项精选工艺。

[035]或者，含水高岭土的水悬浮液在增强磁分离之前也可以先经过

泡沫浮选，以除去泡沫中的含钛杂质。在一个更具体的实施例中，浆料可以用油酸调节，以涂布浮选池内产生的空气泡。二氧化钛矿附着在空气泡上且浮出高岭土浆料。这一浮选法的实例已描述在授予 Cundy 的 U.S. 专利 3,450,257 中，该文献引于此供参考。

[036]任选地，含水高岭土在磁分离之前也可以经过选择性絮凝作用，在其中杂质从悬浮液中絮凝出来，而高岭土留在悬浮液内。在一个实施例中，可以用分子量超过 100 万或分子量在约 1000 万～约 1500

万的高分子量阴离子聚合物。该阴离子聚合物可以是聚丙烯酰胺的共聚物。然后高岭土可以经历酸絮凝化并烘干，或者也可以再分散在makedown桶内或喷雾干燥。具体选择性絮凝工艺的细节可见诸于授予Chapman和Anderson的U.S.专利4,227,920和授予Yuan等的U.S.专利5,685,900，其包括臭氧化。

[037]本发明的煅烧高岭土组合物可用于许多需要提高不透明性、亮度、白度或光泽度控制的应用中。例如，本发明的煅烧高岭土产品可用于需要具有上述特性中任何一个的工业涂料或建筑漆组合物中。本发明的产品也适用于所有要使用高岭土的地方，例如制造填充塑料、橡胶、密封剂和电缆，或者也可用于制造陶瓷产品、水泥产品和纸产品。本发明的产品还可用作涂布水泥产品或纸的涂料，例如纸涂料。

[038]包含煅烧高岭土的漆组合物还可另外包含至少一种选自下列一组的其它组分：聚合物粘结剂、主颜料如二氧化钛、次颜料如碳酸钙、二氧化硅、霞石正长岩、长石、白云石、硅藻土和热碱处理过的硅藻土。对于这类漆组合物的水基形式，任何可水分散的粘结剂，如聚乙烯醇（PVA）和丙烯酸类都可以用。本发明的漆组合物还可包含其它传统添加剂，包括但不限于，表面活性剂、增稠剂、消泡剂、润湿剂、分散剂、溶剂和聚结剂。

[039]本发明可用来生产所有品级的纸，从超轻量带涂层纸至带涂层或填充纸板。纸或纸板产品可包含能改进成品纸或纸板亮度或不透明性的涂料。

[040]本发明的产品还可用作增量剂，允许部分取代昂贵的二氧化钛颜料，而不透明性或着色强度无过多损失。增量剂材料可用于纸、聚合物、漆等，或作为涂料颜料或着色组分涂布纸、纸板、塑料纸等等。

[041]按照本发明的纸涂料除包含上述煅烧高岭土以外还可包括生产纸涂料和纸填料中常用的材料。该组合物可包括粘结剂和颜料，如TiO₂。按照本发明的涂料可任选地包括其它添加剂，包括但不限于，分散剂、交联剂、保水助剂、粘度改性剂或增稠剂、润滑剂或研光助剂、抑泡剂/消泡剂、亮光油墨不退添加剂、干或湿擦改性剂或耐磨添加剂、干或吸湿改性添加剂、光学增亮剂或荧光增白剂、染料、抗微

生物剂、流平助剂、耐脂或耐油添加剂，耐水添加剂和/或不溶粘料。

[042]任何技术认可的粘结剂都可用于本发明。典型的粘结剂包括，但不限于，衍生自从已知植物源如小麦、玉米、土豆或淀粉质食料所获得的天然淀粉的粘结剂；合成粘结剂，包括苯乙烯丁二烯、丙烯酸胶乳、乙酸乙烯酯胶乳或苯乙烯丙烯酸；酪蛋白；聚乙烯醇；聚乙酸乙烯酯；或它们的混合物。

[043]纸涂料含有非常不同的粘结剂量，取决于拟用于带涂层纸产品的印刷类型。根据所需的最终产品，合适的粘结剂含量对熟练技术人员来说是显而易见的。粘结剂含量要控制到使表面能接受油墨而不会断断续续。纸涂料的胶乳粘结剂量一般为约 3%~约 30%。在按照本发明的一个实施方案中，纸涂料中存在的粘结剂量为约 3 重量%~约 10 重量%；在本发明的另一个实施方案中，涂料中存在的粘结剂量为约 10 重量%~约 30 重量%。

[044]本文所述的煅烧高岭土可用于其它产品，如水泥产品。水泥产品包括混凝土、水泥和石膏。

[045]煅烧高岭土的其它应用包括陶瓷、塑料、聚合物、纸涂料、填料和填充纸。

[046]本发明还要用下列非限定性实施例作进一步说明，这些实施例仅旨在给出本发明的典型实例。

实施例

实施例 1

[047]在该实施例中，用类似于 U.S.专利 6,006,920 中所述的方法对粗含水高岭土进行磁分离。

[048]将粗含水高岭土，即 75%粗白垩土和 25%细第三级原矿（tertiary crude）的混合物，在水中搅拌。用 5 份硅酸钠比 1 份氢氧化钠的分散剂混合物在 pH=9.2 下将上述混合物水搅拌到固体含量为约 42%。让该粗制品通过 Dorr-Cone 沙箱和 100 目筛，以除去粗砂，然后在 Bird Machine Co. (South Walpole, Mass.) 上离心分级该粗制品，以获得 92% 小于 2 μ m 的细级分，粒径如 Sedigraph 5100 (Micromeritics, Norcross, Ga.) 所测。细级分的固体含量为 28.7%。

[049]对刚收到的细级分按每吨加 0.5 磅 Colloid 211 (Rhone

Poulenc, Marietta, Ga.) (聚丙烯酸钠) 配料, 接着按 5% 活性试剂在每吨中加进 2.5 磅 Nalco 9868。在混合约 2 小时后, 用 kady 研磨机调节滑泥, 消耗 38~57 马力-小时/吨。让调节好的滑泥通过一个填充了标准基体 (直径 60 μ m) 的高梯度磁分离机。让滑泥在磁基体中停留 3 分钟以及磁循环周期为 12 分钟。然后用硫酸处理该细级分把 pH 值降到 2.8, 且每吨配比 4 磅连二亚硫酸钠, 然后过滤。用含苏打灰和聚丙烯酸钠的水再搅拌滤饼到 pH=6.2, 然后喷雾干燥。

[050] 表 I 罗列了用来制备变高岭土样品的经过磁分离的含水高岭土的性能。

表 I

性能	值
亮度 ¹	91.0
L ¹	96.1
a ¹	-0.3
b ¹	2.2
颗粒尺寸 ²	
% < 2 μ m	91.3
% < 1 μ m	79.7

¹Technibrite TB-1C

²Sedigraph 5100

实施例 2

[051] 本实施例描述本发明的变高岭土和包含这些变高岭土的组合作物的制备方法。测定本发明变高岭土和变高岭土组合作物的光学性能并与现有技术即市购样品 A-D 进行比较。

[052] 将实施例 1 经过磁分离的含水高岭土在 850 $^{\circ}$ C 煅烧 1 小时, 以产生本发明的变高岭土。表 II 和 III 分别列出了干、湿变高岭土样品的光学性能并与市购变高岭土对比物进行比较。

表 II

光学性能总结-干颜料

变高岭土样品比较

性能	本发明变高岭土	A	B	C	D
L ¹	97.3	96.1	95.6	95.8	95.4
a ¹	-0.6	-0.5	-0.6	-0.3	-0.4
b ¹	3.3	5.1	5.6	4.8	5.4
亮度 ¹	91.8	87.1	85.5	87.0	85.4
颗粒尺寸 ²					
% < 2 μm	86.8				
% < 1 μm	68.2				

¹Technibrite TB-1C²Sedigraph 5100

表 III

光学性能总结-湿颜料

变高岭土样品比较

性能	本发明 ²	A ²	B ²	C ²	D ²
L ¹	86.3	84.7	84.0	83.8	83.7
a ¹	-0.1	0.7	0.4	1.0	0.7
b ¹	7.6	9.1	10.0	9.1	9.3

¹Hunter UltraScan XE²含水浆料-40%固体

[053]分量 a、b 和 L 是用 Technibrite TB-1C 仪器(表 II)或 Hunter Ultrascan XE 仪器(表 III)测量的色空间标尺上的色组分值。“+a”是红色量度;“-a”是绿色量度;“+b”是黄色量度;“-b”是蓝色量度;“L”是白度量度。

[054]含变高岭土的石膏样品的制备方法也是把表 II 中所述的本发明变高岭土和商品 I 型白色 Portlang 水泥按 25:75 之比进行混合。让

湿、干样品在室温下固化 30 天。表 IV 列出了这些已固化湿、干样品的光学性能并与由市购样品 A 和 B 制备且也已固化了 30 天的石膏进行比较。

表 IV

光学性能总结

含变高岭土石膏¹样品的比较

性能		表II中的 本发明变高岭土 ⁵	A ⁶	B ⁷
L ²	30 天 ³	92.0	89.0	89.4
	干燥 ⁴	93.3	90.0	90.7
a ²	30 天 ³	-0.7	-0.2	-0.2
	干燥 ⁴	-0.4	-0.2	-0.2
b ²	30 天 ³	4.2	6.3	6.1
	干燥 ⁴	4.2	5.9	5.9

¹ 变高岭土/水泥=25/75

² Hunter UltraScan XE

³ 30 天固化，湿

⁴ 30 天固化，干

⁵ 水/水泥=0.8

⁶ 水/水泥=0.65

⁷ 水/水泥=0.65

实施例 3

[055]在该实施例中，比较了包含实施例 2 中本发明变高岭土的漆的光学性能与含市购变高岭土的漆的性能。

[056]表 V 列出了 63%PVC 配方中含本发明变高岭土和市购高岭土的颜料和胶乳组分。TiO₂ 有许多不同的商品，如 R-706。胶乳可以是漆配方中常用的任意类胶乳，如 Ucar379 市售胶乳。

表 V
颜料配方总结-63%PVC
磅/100 加仑漆

配方	表II中 本发明的变高岭土	市购变高岭土
TiO ₂	72.6	72.6
硅藻土	47.8	47.8
碳酸钙"A"	73.4	73.4
碳酸钙"B"	132.2	132.2
表II中本发明的变高岭土	201.9	--
市购变高岭土	--	201.9
胶乳	213.5	213.5

[057]表 VI 罗列了 63%PVC 配方的干漆膜性能

表 VI
漆膜¹性能总结-63%PVC

配方 ²	表II中本发明的变高岭土	市购变高岭土
60° 光泽 ³	3.0	2.9
85° 光泽 ³	5.2	3.1
L ⁴	95.8	95.0
a ⁴	-0.7	-0.7
b ⁴	2.3	3.3
ASTM-E-313 白 ⁴	79.9	72.6
ASTM-E-313 黄 ⁴	3.3	4.9
亮度 ⁴	89.2	86.2
不透明性	97.8	97.6
固体重量	59.9%	59.9%
固体体积	40.2%	40.2%

¹ 剥下的 3-密耳湿膜

² 磅/100 加仑

³ Hunter Pro-3 光泽度计

⁴ Hunter UltraScan XE

[058]光泽度用 Hunter Pro-3 光泽度计测量。ASTM-E-313 白和黄是用 Hunter UltraScan XE 仪器对不透明涂膜的白度和接近白色的黄度进行的标准测量。

[059]由表 VI 可见，由本发明变高岭土颜料所制配方获得的漆膜，与含市购变高岭土的漆膜相比，具有出色的白度和亮度性能。

[060]在 63%PVC 漆中，加入当量为 100 加仑漆比 11 磅 Phthalo Blue 分散体，制成着色膜。表 VII 罗列了由 63%PVC 配方制成的着色干漆膜的性能。

表 VII

蓝色¹漆膜性能总结-63%PVC

配方 ²	表II中本发明的变高岭土	市购变高岭土
L ³	81.9	80.6
a ³	-10.9	-11.5
b ³	-14.3	-14.1
ΔL	--	1.3
Δa	--	0.6
Δb	--	-0.2
ΔE	--	1.4

¹ 每 100 加仑 11 磅 Phthalo Blue 分散体。

² 磅/100 加仑

³ Hunter UltraScan XE

[061]参数 ΔE 是色强度的量度并由下式计算： $\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2}$ 。由表 VII 可见，本发明的变高岭土具有出色的全面着色强度。

实施例 4

[0062]本实施例描述充分煅烧高岭土的制备。测量本发明样品的光学性能并与市购白度很高的充分煅烧高岭土进行比较。

[0063]将实施例1中经过磁分离的含水高岭土在1050℃煅烧1小时以产生充分煅烧高岭土样品。表VIII列出了干燥的充分煅烧高岭土和市购高岭土的光学性能。由表VIII可见，本发明的方法产生了与市购对比物相当的高白度煅烧高岭土。

表 VIII

物理性能总结

样品	本发明的煅烧高岭土	市购产品
L ¹	97.9	97.9
a ¹	-0.7	-0.5
b ¹	1.8	1.3
亮度 ¹	95.1	95.7
油吸收 ²	96	100
颗粒尺寸 ³		
% < 2 μm	85	74
% < 1 μm	56	36

¹Technibrite TB-1C

²ASTM-D-281 擦拭法

³Sedigraph 5100

实施例 5

在该实施例中，制备了含实施例4中本发明充分煅烧高岭土的漆。测量这些漆的光学性能并与包含市购高白度充分煅烧高岭土的漆进行比较。

[0065]表IX列出了含实施例4中本发明充分煅烧高岭土和市购高白度煅烧高岭土的44%PVC配方的颜料和胶乳组分。

表 IX

44%PVC 颜料配方总结

磅/100 加仑漆

配方	表VIII所示 本发明的煅烧高岭土	市购产品
TiO ₂	102.3	102.3
碳酸钙	72.2	72.2
本发明高岭土	199.5	--
市购产品	--	199.5
胶乳	338.6	338.6

[066]表 X 罗列了 44%PVC 配方的干漆膜的性能。

表 X

漆膜¹性能总结-44%PVC

配方 ²	表VIII中 本发明的煅烧高岭土	市购产品
60° 光泽 ³	3.0	3.0
85° 光泽 ³	8.1	4.9
L ⁴	95.9	95.9
a ⁴	-1.0	-0.9
b ⁴	1.0	0.8
ASTM-E-313 白 ⁴	87.7	88.8
ASTM-E-313 黄 ⁴	1.2	0.9
亮度 ⁴	91.1	91.3
不透明性	96.2	96.1

¹ 剥下的 3-密耳湿膜

² 磅/100 加仑

³ Hunter Pro-3 光泽度计

⁴ Hunter UltraScan XE

[067]由表 X 可见，由本发明充分煅烧高岭土配方获得的漆膜，与

含高白度市购漆膜相比，具有相当的白度和亮度性能。

[068]在 44%PVC 漆中,加入当量为每 100 加仑漆中有 11 磅 Phthalo Blue 分散体,制成着色膜。表 XI 罗列了由 44%PVC 配方制成的着色干漆膜的性能。

表 XI

蓝色¹漆膜性能总结-44%PVC

配方 ²	表VIII中 本发明的煅烧高岭土	市购产品
L ³	79.8	79.6
a ³	-12.2	-12.4
b ³	-17.1	-18.1
ΔL	--	0.2
Δa	--	0.2
Δb	--	0.4
ΔE	--	0.5

¹11 磅 Phthalo Blue 分散体/100 加仑漆

²磅/100 加仑

³Hunter UltraScan XE

[069]表 XII 列出了含实施例 4 的本发明充分煅烧高岭土的 55%PVC 配方的颜料和胶乳组分。表 XIII 和 XIV 分别罗列了 55%PVC 配方的干漆膜和干着色膜的性能。

表 XII

55%PVC 颜料配方总结

磅/100 加仑漆

配方	表VIII中 本发明的煅烧高岭土	市购产品
TiO ₂	81.0	81.0
碳酸钙	129.8	129.8
本发明煅烧高岭土	144.9	—
市购产品	--	144.9
胶乳	249.9	249.9

表 XIII

漆膜¹性能总结-55%PVC

配方 ²	表VIII中 本发明的煅烧高岭土	市购产品
60° 光泽 ³	2.9	3.0
85° 光泽 ³	3.7	3.4
L ⁴	95.7	95.7
a ⁴	-0.9	-0.9
b ⁴	1.4	1.3
ASTM-E-313 白 ⁴	85.0	85.6
ASTM-E-313 黄 ⁴	1.8	1.6
亮度 ⁴	90.2	90.2
不透明性	95.9	95.9

¹剥下的 3-密耳湿膜²磅/100 加仑³Hunter Pro-3 光泽度计⁴Hunter UltraScan XE

表 XIV

蓝色¹漆膜性能总结-55%PVC

配方	表VIII中本发明的煅烧高岭土	市购产品
L	79.6	79.2
a	-12.3	-12.5
b	-17.5	-18.0
ΔL	--	0.4
Δa	--	0.2
Δb	--	0.5
ΔE	--	0.7

¹11 磅 Phthalo Blue 分散体/100 加仑²磅/100 加仑³Hunter UltraScan XE

[070]表 XV 列出了含实施例 4 中本发明充分煅烧高岭土的 65%PVC 配方的颜料和胶乳组分。表 XVI 和表 XVII 分别罗列了 65%PVC 配方的干漆膜和着色干漆膜的性能

表 XV

65%颜料配方总结

磅/100 加仑漆

配方	表VIII中 本发明的煅烧高岭土	市购产品
TiO ₂	58.8	58.8
碳酸钙	264.3	264.3
本发明煅烧高岭土	148.4	--
市购产品	--	148.4
胶乳	213.5	213.5

表 XVI

漆膜¹性能总结-65%PVC

配方 ²	表VIII中 本发明的煅烧高岭土	市购产品
60° 光泽 ³	2.9	3.0
85° 光泽 ³	3.8	4.0
L ⁴	95.5	95.4
a ⁴	-0.8	-0.8
b ⁴	1.6	1.4
ASTM-E-313 白 ⁴	83.4	84.0
ASTM-E-313 黄 ⁴	2.1	2.0
亮度 ⁴	89.4	89.5
不透明性	96.8	96.1

¹剥下的 3-密耳湿膜²磅/100 加仑³Hunter Pro-3 光泽度计⁴Hunter UltraScan XE

表 XVII

蓝色¹漆膜性能总结-65%PVC

配方 ²	表VIII中本发明煅烧高岭土	市购产品
L ³	79.3	78.8
a ³	-12.3	-12.4
b ³	-17.4	-17.8
ΔL	--	0.6
Δa	--	0.5
Δb	--	0.1
ΔE	--	0.4

¹11 磅 Phthalo Blue 分散体/100 加仑²磅/100 加仑

³Hunter UltraScan XE

[071]表 XVIII 列出了含实施例 4 中本发明充分煅烧高岭土的 75%PVC 配方的颜料与胶乳组分。表 XIX 和 XX 分别罗列了 75%PVC 配方的干漆膜和着色干膜的性能。

表 XVIII

75%PVC 颜料配方

磅/100 加仑漆

配方	表VIII中 本发明的煅烧高岭土	市购产品
TiO ₂	68.5	68.5
碳酸钙	281.8	281.8
本发明的煅烧高岭土	244.8	--
市购产品	--	244.8
胶乳	146.9	146.9

表 XIX

漆膜¹性能总结-75%PVC

配方 ²	表VIII中 本发明的煅烧高岭土	市购产品
60° 光泽 ³	3.2	3.1
85° 光泽 ³	10.8	6.7
L ⁴	96.5	96.3
a ⁴	-0.8	-0.8
b ⁴	1.1	0.9
ASTM-E-313 白 ⁴	88.1	88.6
ASTM-E-313 黄 ⁴	1.3	1.1
亮度 ⁴	92	91.9
不透明性	98.1	98.0

¹剥下的 3-密耳湿膜²磅/100 加仑

³Hunter Pro-3 光泽度计⁴Hunter UltraScan XE

表 XX

蓝色¹漆膜性能总结-75%PVC

配方 ²	表VIII所示本发明煅烧高岭土	市购产品
L ³	82.8	82.1
a ³	-10.6	-10.8
b ³	-14.6	-15.4
ΔL	--	0.7
Δa	--	0.2
Δb	--	0.8
ΔE	--	1.1

¹11 磅 Phthalo Blue 分散体/100 加仑²磅/100 加仑³Hunter UltraScan XE实施例 6

[072]本实施例描述了本发明变高岭土和充分煅烧高岭土的制备以及它们作为软木/硬木纸配料中填料的性能。

[073]让含水高岭土经历按照实施例 1 的增强磁分离。含水细粒高岭土的性能罗列在表 XXI 中。

表 XXI

性能	值
亮度 ¹	90.2
L ¹	96.1
a ¹	-0.6
b ¹	2.9
颗粒尺寸 ²	
% < 2 μm	97.7
% < 1 μm	90.3

¹Technibrite TB-1C²Sedigraph 5100

[074]变高岭土的制备方法是将表 XXI 中经过磁分离的含水高岭土在 800℃煅烧 1 小时。充分煅烧高岭土的制备方法是将表 XXI 中经过磁分离的含水高岭土在 1050℃煅烧 1 小时。本发明的变高岭土和充分煅烧高岭土的性能罗列在表 XXII 中。

表 XXII

性能	本发明变高岭土	本发明充分煅烧高岭土
亮度 ¹	88.8	94.9
L ¹	96.7	97.9
a ¹	-0.6	-0.8
b ¹	4.7	2.1
颗粒尺寸 ²		
% < 2 μm	90.5	87.1
% < 1 μm	74.9	66.2

¹Technibrite TB-1C²Sedigraph 5100

[075]将表 XXII 中所述的本发明变高岭土和充分煅烧高岭土分别作为 45%软木/55%硬木配料进行评价。因此，在制备的样品中，这些高岭土作为填料的含量为最终纸重量的 5~15%。测量所得手抄纸中填料的保留率和光学性能并与分别涂有含市购变高岭土和充分煅烧高岭土的配料手抄纸进行比较。表 XXIII 概括了所得手抄纸中填料的保留率和光学性能（光学性能用 Technibrite TB-1C 测量）。

表 XXIII

填充手抄纸性能总结

颜料	不透明性		亮度		保留率 (%)
	5.0% ¹	10.0%	5.0%	10.0%	
本发明变高岭土	78.0	82.9	85.8	87.5	65
本发明充分煅烧高岭土	78.0	83.0	86.5	88.9	69
市购变高岭土	78.0	83.2	83.6	83.6	64
市购充分煅烧高岭土	78.5	83.7	86.3	88.6	66

¹表示纸内存在的填料量。

[076]由表 XXIII 可见，由含本发明煅烧填料的配料制成的手抄纸具有出色的亮度性能，同时保持了与从市购煅烧高岭土制成的配料相当的不透明性和填料保留率。

[077]除非另有说明，本说明书和权利要求中用来表示组分量、反应条件等的所有数字都应理解为在所有情况下都修饰了术语“约”。因此，除非有相反说明，在以下说明书和所附权利要求中提到的数字参数都是近似值，它们可随本发明希望获得的理想性能而变。