



# [12] 发明专利说明书

[21] 专利号 ZL 88102312

[51]Int.Cl<sup>5</sup>  
C09C 1/42

[45]授权公告日 1993年5月26日

[24]颁证日 93.2.28

[21]申请号 88102312.4

[22]申请日 88.4.20

[30]优先权

[32]87.4.21 [33]US [31]040,918

[73]专利权人 恩格尔哈德公司

地 址 美国新泽西州

[72]发明人 保罗·森内特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 齐曾度

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 热稳定化的水基高岭土颜料浆及其  
制备方法

[57]摘要

本发明涉及热稳定化的水基高岭土颜料料浆。将有效量的水溶性阳离子有机聚电解质絮凝剂，在水存在下与高岭土颜料混合而成膨松高岭土颜料。该颜料经过分散而形成适用于制备水基涂布色料的高固体物含量粘土-水料浆，从而适于制造轻质涂布印刷纸，或将该颜料用作纸幅的填料。该种贮存中和在较高温度具稳定粘度的料浆是应用阴离子磺酸盐分散剂，例如用木素磺酸盐或萘甲醛磺酸盐复合物作为分散剂而制得。

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种热稳定化的水基料浆，该料浆实质上是由一种化学膨松化的含水高岭土颜料，它是在水存在下向含水高岭土中加入一种水溶性阳离子有机聚电解质以使所述粘土絮凝而得，以及由一种聚丙烯酸盐和一种水溶性阴离子磺酸盐所组合的并具有有效量的分散剂所组成。

2. 按照权利要求 1 的料浆，其中所述的颜料是用一种聚胺使一种高岭土悬浮液絮凝而得。

3. 按照权利要求 1 的料浆，其中的固体物含量为 60% 或高于 60%。

4. 制备适用于造纸涂布或作填料的具热稳定性的膨松颜料水基料浆的方法，包括制备高岭土颗粒的流动性水基悬浮液，向其中加入一种水溶性阳离子有机聚电解质，并且所述阳离子有机聚电解质的量足以使所述的粘土悬浮液显著增稠和絮凝，将所述粘土悬浮液酸化，在所述酸化之前或之后，可任意选择用一种连二亚硫酸盐漂白该悬浮液中的粘土，将所述酸化的悬浮液过滤，回收膨松化的粘土，洗涤该过滤后的粘土，并向该回收的粘土中加入具分散剂有效量的一种聚丙烯酸盐和一种水溶性阴离子磺酸盐的组合物，从而得到一种具流动性的膨松化粘土悬浮液料浆。

5. 按照权利要求 4 的方法，其中所述的阴离子磺酸盐是一种木素磺酸盐。

6. 按照权利要求 4 的方法，其中所述的阴离子磺酸盐是一种萘甲醛磺酸盐复合物。

7. 按照权利要求 5 或 6 的方法，其中所述的阴离子磺酸盐用量，以所述粘土并包括所述阳离子有机聚电解质在内的干重量为基准为 0.05 至 0.25%。

8. 按照权利要求 5 或 7 的方法，其中所述的磺酸盐用量，以所述粘土并包括所述阳离子有机聚电解质在内为基准为 0.1 至 0.15%。

9. 一种热稳定化的水基料浆的用途，用于制备一种适用于造纸的淀粉涂布色料，其中该种颜料包括预先用一种阳离子药剂膨松化的高岭土，并且该涂布色料的制备是在实质上由所述膨松粘土和一种分散剂所组成的料浆存在下，进行淀粉蒸煮而形成一种流动性料浆，其改进之处在于，利用一种聚丙烯酸盐与一种水溶性阴离子磺酸盐的组合物作为分散剂，并且其用量是使所述涂布色料在蒸煮时的粘度增高程度降至最低。

热稳定化的水基高岭土颜料料浆  
及其制备方法和用途

本发明涉及对加入阳离子物质，例如聚胺或季铵盐聚电解质膨松处理高岭土所得颜料之性质改进。更具体来讲，本发明涉及对含有此等膨松颜料的水基料浆在贮存中或在贮存、运输或使用当中接触高温时所遇到的难题加以解决，例如，当该种料浆在蒸汽喷射蒸煮器中制备成涂布色料时，或当料浆在较高环境温度进行运输和贮存时的难题。

细颗粒经过精制的高岭土广泛用作使印刷纸具有光泽和白色不透明饰面的颜料。制造精制高岭土颜料通常需要将原粘土在液体去絮凝水基浆液状态时按粒度分成组分并加以提纯，在絮凝状态将该种粘土漂白，将该种絮凝的粘土过滤以除去水，然后将絮凝的粘土分散在水中，形成高固体物含量料浆，可以就此状态出售，或者将之干燥，通常用喷雾干燥装置干燥而得到能与水混合形成分散悬浮液的精制干颜料；后一种形态的粘土虽然是处于干态并且在与水混合前并未处于分散态，但常常称之为“预分散”级的粘土。

惯常的高岭土颜料是以水基“涂布色料”形式施用，其中包括粘土颜料，用于该粘土的分散剂，适当的粘合剂例如聚合物胶乳、淀粉或它们的混合物，以及其他次要添加剂。现用的涂布作业都是在高速机械上施涂，必须使用固体物含量高的涂布色料。配制高固体物含量的涂布色料需要在开始时提供高固体物含量的流动性粘土-水悬浮液，或称“料浆”。然后将这种悬浮液与粘合剂分散液或悬浮液混合，以制备该种涂布色料。高固体物含量的含水（未煅烧）粘土-水悬浮液一般所含粘土

固体物超过65%(65份重量干粘土对35份重量水)。典型情况的固体物含量约70%。在惯用的涂布粘土的高固体物含量悬浮液中存在有一种分散剂(抗絮凝剂),惯用的是一种缩聚磷酸钠盐或聚丙烯酸钠盐,以便使之具流动性,因为这种体系在该分散剂不存在时是不能流动的。

此类高岭土颜料必须符合关于流变性质和已涂布页片材料性质的某些要求。该种粘土涂布颜料的高固体量悬浮液的粘度必须够低,使之能够混合和泵送。在加入粘合剂之后,所得的涂布色料也必须具适当粘度,以便于贮运和施涂到纸页上。此外,还非常需要使制得的涂布压光纸页具有优良的不透明性、光泽、显白度以及适印性。

在本技术领域,为改进涂布色料的不透明性或覆盖能力,惯用的实施方法是将该种粘土颜料与具有更强不透光能力、更昂贵的颜料,诸如 $TiO_2$ 相混合使用。长期以来,本行工业都在寻求一种对涂布纸具有改进的不透光能力的高岭土颜料,同时不使其光泽性及适印性下降,并且最好能够不需使用其他更昂贵的颜料。

高膨松度粘土颜料提供了在较低的涂布重量条件下,保持或改进涂布纸的不透明性、光泽和适印性的机会,从而使涂布色料的颜料成本降低。膨松的颜料是能够在低涂布重量条件下提供具有高不透光性涂层的颜料。一般来讲,进行膨松处理是使颜料结构中产生空穴,从而产生更高光散射效应。对高岭土进行受控煅烧得到一种膨松粘土颜料。煅烧的膨松高岭土,例如以注册商标ANSILEX出售的物料,十多年以来在工业上得到广泛应用。多年以来,人们试图对含水高岭土进行膨松处理,以求免去粘土煅烧的费用,同时防止在煅烧后所固有的颜料磨蚀性增长的问题。美国专利4075030,4076548和4078941描述了提高含水高岭土不透光能力的方法,该等方法是应用低分子量聚胺絮凝剂(例如乙二胺或六亚甲基二胺),或应用长碳链胺类或某些季铵盐(例如“二动物脂基二甲基”氯化铵),在一种无机酸絮凝剂,例如硫酸存在下,以及任选另外还存在

柠檬酸或云母或两者都存在下，来“选择性絮凝”超细粒度粘土。据说这种选择性絮凝处理使该种粘土增加空穴，形成低密度、高膨松度颜料，并且在用作为涂布色料的颜料时，能改进由它们涂布的纸的不透明性。

在造纸工业中引用膨松化颜料的努力，由于该等颜料流变性很差而未能成功。一般来讲，造纸工作者所寻求的是能够形成高固体物含量的粘土-水料浆的粘土涂布颜料，要求它们具有低的剪切粘度，用 Brookfield 粘度计在 20 转/分钟测时应低于 1000 厘泊，最好低于 500 厘泊。这类料浆有较高剪切粘度时，应当是不比具有其 Hercules 终点粘度在使用“A”摆锤，在 500 转/分钟，最好为 800 转/分钟为  $16 \times 10^5$  达因-厘米的一种料浆更为粘稠。本技术领域技术人员都注意到，当使用 Hercules 粘度计、并且测定终点为 1100 转/分钟或更高时，则报告的终点粘度为在 1100 转/分钟的达因-厘米单位数；当其达因-厘米数增大时，表观粘度随之增高。惯用的方式是使用省略词“达因”。因此，一种“2 达因”的粘土料浆的粘稠度低于“9 达因”的粘土料浆。后文中所表示的 500 转/分钟或更高，或者 800 转/分钟或更高是打算包括较低的粘度，因而终点测定是在 1100 转/分钟，并且数值是以达因数报告。

用高岭土成功制造膨松颜料的工业生产中所遇到的另一问题是，使所制出的膨松结构不仅能耐受各阶段生产和最终用途之需要而保存下来，并且能分散而形成具合格粘度的高固体物含量粘土-水料浆所遇到的困难。当采用前述的一般性湿法加工方案，在过滤之前加入一种膨松剂来制备膨松结构时，则在将滤饼送去“制成料浆”而成为液体料浆时，在含有该种膨松集合体的滤饼中必然存在该种膨松结构。“制备料浆”和“制成料浆”是本行工业的惯用表达式，就是指制备分散的颜料-水料浆。在某些情况下，可能需要向该滤饼施用机械加工以使其粘度下降到可使用数值。该种膨松结构必须有足够强韧性，使之在这样的处理中能

经受该种机械力而保存下来。膨松颜料还必须在剪切力作用下有足够稳定性，以便在泵送高固体物含量的粘土-水料浆所遇的高剪切速率条件下能保持该种膨松结构。此外，当该种去絮凝粘土-水料浆应用标准式制料浆设备加工成为涂布色料时，必须能保留膨松的结构。再者，这种膨松结构在涂布操作和其后压光工序中必须能保存下来。采用含水粘土经化学处理所得的膨松结构的脆弱性，使它们的工业应用受到局限。如前所述，造纸工业中迄今所用的市售膨松粘土均为细粒度含水粘土经煨烧所制得。在这些情况下，煨烧“固定”住该种膨松结构，使之足以耐受加工、贮运和使用而能保存下来。一般来讲，一种膨松结构的耐久性标准就是对改进的不透明性（光散射性）的保留性能。

共同未决的专利申请S.N.861943(1986年5月12日申请)提供新型的具有稳定膨松结构的较廉价高岭土颜料，并能与水和分散剂混合，以形成具可用的低和高剪切粘度的粘土-水料浆和涂布色料。虽然这种膨松粘土的水基悬浮液加有抗絮凝剂以提高流动性，这些悬浮液并非真正处于去絮凝或分散状态，因为该种膨松、絮凝的结构被保留下来。因此，这些料浆可以称之为“部分去絮凝”或“部分分散”的料浆或悬浮液。这种新型膨松颜料是应用高电荷密度阳离子聚电解质使该种粘土膨松化而制得，可以以低涂布重量应用于造纸。所得到的涂布后印刷纸具有优良的适印性，特别适用于轮转凹版印和胶印。但是，该种改进的膨松颜料的料浆在接触高温时，例如在应用公知的蒸汽喷射蒸煮法制成淀粉涂布色料时，有使粘度增高的倾向。与此相似，在较高温条件下（例如100 °F）贮存数星期之后，粘度也要缓慢增高。例如，一种用阳离子季铵盐聚合物(Calgon. 261 LV)处理高岭土所制的膨松颜料应用聚丙烯酸盐或多磷酸盐分散剂分散在水中，如S.N.861943中所述，并将该“分散的”水基料浆加热，该种粘土-水料浆在约60℃变得稠厚。当把这类分散剂加到加工过程中所得的经过洗涤的滤饼中，或将该等分散剂加到

先前喷雾干燥的膨松粘土中时，发生上述现象。另外还发现，将分散剂加入到该种新型膨松颜料的经惯用方法洗涤过（冷水）的滤饼中所制得的料浆，应当将该料浆喷雾干燥而不可使它老化超过一天或两天，因为喷雾干燥的颜料的高和低剪切力粘度会受不利影响。当采用热法洗涤时，料浆可以老化较长时间，例如两星期或更长时间，而不会对该颜料的粘度有不利影响。应用热洗涤的方法，颜料即可以浆液形式运送而不需要中间干燥工序。这种洗涤方法并不总是切实可行的。

业已观察到，粘度随贮存期而增高至少一部分是由于凝胶的形成。在许多情况下，所形成的凝胶有足够的强度，使得该种料浆在重力作用下不能从容器中倾出。但如果将该料浆搅拌，该种凝胶就破坏，并使该料浆成为低粘度，并可以自由流动。

由于要求能在槽车中运送高固体物含量料浆，而要求有高度的流动性。在许多情况下，料浆在运送时必须具备足够的流动性，以便在重力作用下就能从槽车流出。这种情况下不希望形成凝胶，因它会阻碍这种流动。

本发明是提供应用阳离子物质，例如聚胺或季铵盐聚电解质来改进由膨松高岭土所制颜料性质的方法，使得该等颜料或含有该等颜料的涂布色料的料浆在较高温度时具改进的稳定性，以及在贮存中具更为稳定的粘度。

现已发现，当将高分子量阴离子磺酸盐分散剂加入到用阳离子物质，例如阳离子聚电解质处理高岭土所制备的颜料中以制备膨松颜料时，该种颜料的水基料浆在140 °F 可以贮存较长期间，例如18天而不发生过份的粘度增高。这些处理剂还能提高使该粘土料浆增稠的温度，因此就可以采用蒸汽喷射蒸煮法。还发现这些磺酸盐能降低涂布色料的粘度，并提供对可溶性盐增高粘度趋势的阻抗能力。业已发现，木素磺酸盐（实例为LIGNOSITE 458 和DYQEX,由Gorgia Pacific Corporation



供货)和萘甲醛磺酸盐复合物(实例为LOMAR D由Diamond Shamrock Chemicals Company供货)具有特别效果。

另外还发现,应用连二亚硫酸盐进行漂白作业的残余物能降低受热增稠温度,增高其粘度和降低其贮存稳定性。业已表明,只要该滤饼是经充分洗涤,漂白程度较高实际上能降低Brookfield粘度,并且提高受热增稠温度。

可将含有磺酸根基团的阴离子分散剂加入到用阳离子膨松化的高岭土中,其方法是通过对S.N.861943中所述方法加以改进,即当该种滤饼再制成料浆时将该种磺酸盐加入。另外的方法中,该种磺酸盐可以加入到以前曾经膨松化的干的粘土中。可以单独用该种磺酸盐作为分散剂,或者可以和另一种分散剂合用,最好是一种阴离子聚丙烯酸盐,例如聚丙烯酸钠。

当将磺酸盐分散剂加入到曾用阳离子聚电解质膨松化的高岭土,以使该粘土流体化并形成一种料浆液所得到的滤饼中后,该种料浆的耐热性能显著提高,并且对该膨松粘土颜料的性能或该种粘土-水料浆的粘度只有最低限度的影响。若将含有所加磺酸盐分散剂的该种料浆分散液经过喷雾干燥并且再分散到水中,其耐热稳定性亦有相似的改进。凝胶化作用也是降至最低限,或是完全避免。

在这种用阳离子膨松化的粘土的新型混合物中,该种磺酸盐的用量比例并不限于狭窄范围中,按干基粘土重计算可以在约0.05%至0.25%,最好是0.1%至0.15%。当使用的磺酸盐过多时,初始粘度和贮存中粘度都会增高;当使用的磺酸盐量不足时,贮存中粘度会增高。当与聚丙烯酸盐分散剂一起使用时,聚丙烯酸盐用量以干基粘土重计算为0.05%至0.3%,最好是0.1%至0.175%。

本发明者发现,要得到所希望的综合效益,亦即改进贮存中的粘度稳定性,使料浆和涂布色料对存在可溶性盐的敏感性最低,以及料浆和

涂布色料在受热时防止增稠的性能，要求使用具有一个磺酸根和较高分子量，即高于100的水溶性磺酸盐分散剂。本发明者曾应用其他阴离子分散剂进行试验，即聚丙烯酸钠，二甘醇酸钠，月桂酸钠，十二烷基硫酸钠以及苯磺酸二钠。未能得到使用磺酸盐分散剂时所观察到的合要求结果。例如，当使用十二烷基硫酸二钠时，其受热增稠温度只提高了几度。

### 最适宜膨松颜料之制备(S.N.861943)

业已确定出，制备本发明的颜料所用的高岭土的粒度分布曲线形状，对于该种聚电解质处理的高岭土矿物的最后涂布性能有所影响。因此，发现具有如下粒度分布特征的粘土能提供最优的粘度和涂布性质：粒度大小的中值为0.55微米，粒度分布为大约 $88 \pm 2\%$ 的颗粒具有相当球体直径小于约2微米，以及不超过25%(重量),最好不超过20%(重量)具有的相当球体直径小于0.3微米。若是粒度太粗，光泽和不透明度下降，但其不透明度将高于未用聚电解质处理之前的粘土。若超细颗粒，即0.3微米或更细的颗粒太多，则该颜料的粘度可能使其用途受到限制。

为使最终制成膨松结构的该种高岭土的粒度分布达到要求，一般需要对原粘土进行一次或多次粒度分离。一般来讲，这类加工包括有磨料研磨，然后进行重力或离心分级沉降，然后回收所需粒度的组分，例如90%(重量)小于2微米，并且不含过多量超细颗粒的组分。这种组分的超细颗粒含量和粒度中值(重量)将会各有不同，它取决于该种原粘土的粒度分布。为使这些操作成功，必须使这种粘土在水中是以分离的颗粒形式存在而不能是絮凝物，这样才能将这些颗粒精确地分成各种粒度范围。所以将这些颗粒精确地分成各种粒度范围。所以将这些颗粒用抗絮凝剂(分散剂)处理，使所有颗粒都带负电荷，使颗粒悬浮在水中时互相拒斥。在此阶段所用的粘土分散剂一般称为“初级”分散剂。对于以前加工过的粘土的悬浮液进行去絮凝所用的分散剂(例如加到滤饼中

的分散剂)命名为“二级”分散剂或抗絮凝剂。对于初级分散目前实用的适当分散剂是惯用的分散剂,包括水溶性缩合磷酸盐,例如焦磷酸盐,例如聚硅酸四钠,例如硅酸钠,或者水溶性有机聚合物分散剂,例如分子量在约500至约10000范围的聚丙烯酸盐或聚甲基丙烯酸盐。所用的分散剂量以干粘土重量为基准通常是在约0.025%至0.2%(重量)范围。一般情况下,粒度分离是应用固体物含量约20-40%(重量)的去絮凝水基悬浮液来进行。进行这类分离也可以采用其他固体物含量。用该种阳离子聚电解质处理的该等粘土颗粒的颗粒大小中值应当在0.4至0.7微米范围(相当球体直径(e.s.d)),最好是0.5至0.6微米,并应用Micrometrics, Inc. 供货的SEDIGRAPH<sup>R</sup> 粒度分析仪。该等颗粒的约80%至95%(重量)应当小于2微米e.s.d.。小于0.3微米e.s.d.的细颗粒含量应当低于35%(重量),更好是低于25%(重量),最好是20%(重量)或更低。应当指出,当测定粘土粒度时,0.3微米或更小的测定数据的可重复性是有限度的。因此,当使用SEDIGRAPH 分析仪,在更换操作者或换用另一台SEDIGRAPH 分析仪时,所得重量百分数数值可有±5%误差。最理想的情况是:粒度中值是0.6 ±0.05微米e.s.d.,该等颗粒的85-90%(重量)小于2微米e.s.d.,约20%(重量)或更少是小于0.30微米e.s.d.。目前的经验表明,当粘土含有过多量的超细颗粒(0.3微米或更细的颗粒)并加有聚电解质时,则与用含较小量超细颗粒的粘土所制膨松颜料相比时,其Brookfield粘度会更高,Hercules 粘度会更低。有一次试验遭到失败,是因为当进料粘土含有的小于0.3微米颗粒量高于要求的量时,该料浆的低剪切力粘度过高之故。应用一些原粘土进行粘土组分掺合以提供具有理想粒度分布的粘土原料,会是有好处或是必需的。

所用聚电解质的量需经过精心控制,一方面要足够,以形成膨松的(集聚的)结构以使该粘土具改进的不透明性,同时该集聚体又有足够强度以便能抵受加工和最终使用时施加的机械力并使之能保存下来,另

方面也要精心地限制用量，以便保证该产物能形成固体物含量60%或更高的粘土-水料浆，并使该料浆具有合格的流变性质。

用于处理该种高岭土的该种阳离子聚电解质盐的用量会因该聚电解质的特性而变化，包括该聚电解质的电荷密度，该种粘土的粒度分布，以及准备加入该聚电解质的该粘土料浆的固体物含量。应用目前最适用的二甲基二烯丙基季铵盐聚电解质与具有中值粒度在约0.5至0.6微米范围，并且小于0.3微米的颗粒少于20%的粘土，并且把聚电解质加入到具有粘土固体物含量约20-40%（重量），经预先去絮凝的粘土-水悬浮液中，其可用量范围占无水分粘土的约0.03至约0.15%（重量），最好是约0.07至约0.1%（重量）。当聚电解质加入量不足时，则对涂布材料的不透明性及适印性效果达不到要求。相反，若聚电解质质量过多，会损害到该粘土的应有性质，特别是流变性。

该种水溶性聚电解质是以一种稀水溶液，例如1/4至2%重量浓度加入到该料浆中，同时搅拌使之在该料浆中良好分布。可以在室温下操作。将粘土料浆、聚电解质溶液或两者都加热到约150至180 °F会是有好处的。所用的阳离子聚电解质絮凝剂具有空间密布的电荷中心，因此是高电荷密度物质。由于这个原因，它与该种粘土物质的反应极为快速，显示在较短时间内即已完成。虽然并不打算受该反应机制的任何具体条件的制约，但相信该等粘土物质的阳离子，如 $H^+$ 、 $Na^+$ ，和 $Ca^{++}$ 是被该种阳离子聚电解质的带正电荷聚合物部分在原来无机阳离子位置所取代，而这种置换使粘土颗粒的负电荷减少，进一步又由于相互吸引而发生聚集。靠近该聚合物链末端的电荷中心与相邻的颗粒反应并桥接，直至可及的粘土阳离子交换中心或该聚合物的电荷中心耗尽为止。这种桥接作用增强各颗粒之间的键接，从而提供具很高的抗剪切性能的膨松粘土矿物组合物。在使用二甲基二烯丙基氯化铵的情况下，在滤液中有氯离子存在，这可以指示出在粘土颗粒与季盐聚合物之间的反应至少有一步是

属于离子交换机制。所加入聚电解质的量是少于在该粘土颗粒表面形成单分子层计算而得的量。根据应用电泳淌度法测定颗粒电荷的目前经验表明，该种膨松粘土并没有阳离子电荷。

水溶性阳离子聚电解质絮凝剂在本技术领域已为公知，并且已知其中许多能加快粘土浆液过滤的速率。例如可参阅美国专利4174279。阳离子聚电解质絮凝剂的特征是有高密度正电荷。计算正电荷密度是将每一个分子的正电荷总数除以其分子量。一般来讲，聚电解质絮凝剂的高电荷密度超过 $1 \times 10^{-3}$ ，并且此类物质并不含负电荷基团，如羧基或羰基。除去该种烷基二烯丙基季铵盐之外，其他的季铵阳离子絮凝剂是由链脂族仲胺与表氯醇共聚合而制得，见美国专利4174279。其他种水溶性阳离子聚电解质还有聚(季铵)聚醚盐类，它们在聚合物主链中含有季氮原子，并由醚基团使链接长。它们是由含有侧羟基的水溶性聚(季铵盐)和具双官能团反应活性链接长物质所制备，此类聚电解质的制备是用一种环氧卤代烷去处理N,N,N',N' 四烷基羟基亚烷基二胺和一种有机二卤化物如二氢烷或一种二卤化醚。在美国专利3663461公开了此类聚电解质及其在粘土絮凝中之应用。另外的水溶性阳离子聚电解质絮凝剂还有聚胺类。市售的聚胺絮凝剂通常是用商品名称，而供应商并不提供它们的化学结构和分子量。

由Calgon Corporation供应，商标名称为Polymer 261 LV的二甲基二烯丙基季铵氯化物聚合物，估计其分子量在50000-250000之间，业已发现特别适用于本发明的实施，并且已由FDA(美国食物药物监督管理局)批准(法令176-170)，适用于制造与水质及脂肪质食品相接触的纸和纸板。迄今为止提出的许多用于膨松粘土的药剂并未得到FDA批准。但是，本发明并不限于Polymer 261 LV，因为其他一些阳离子絮凝剂表现出也能得到即使不是优于，也是等效的结果。

应用0.08%的Calgon 261 LV Polymer(二甲基二烯丙基氯化铵，据

供应商讲分子量在50000 至250000之间) 对高岭土加工的有限实验表明, 与具如下商标的水溶性阳离子絮凝剂, 在所示用量(100% 活性物, 重量基准) 能得到相近的结果: NALCOLYTE<sup>®</sup> 7107(0.025%), NALCLEAR<sup>®</sup> 7122 (1.00%), NALCOLYTE<sup>®</sup> 8102(0.50%), NALCOLYTE<sup>®</sup> 8101(1.0%), NALCOLYTE<sup>®</sup> 8100(1.0%)。由供应商提供的资料表明, 这些聚电解质是低分子量季盐。

NALCOLYTE 8101- 聚季胺氯化物的水溶液, 中等分子量。

NALCOLYTE 7107- 聚胺水溶液, 低分子量。

NALCOLYTE 8100- 季聚胺水溶液, 中等分子量。

这些适宜的二烯丙基聚合物的准确结构式尚未完全描绘出来。最适宜的化合物是二烷基二烯丙基季铵盐聚合物, 其中含有的烷基R 及R<sub>1</sub>为1-4 碳原子, 最好是甲基, n是由5 至1000的一个整数。这种聚电解质就是公知的絮凝剂。例如, 美国专利3994806 和美国专利4450092 公开了使用二甲基二烯丙基氯化铵盐聚合物与铝和铁盐或一种聚丙烯酰胺相配合, 用于在浑浊水中凝聚分散极细的固体物。应当理解的是, 用其他阴离子来替代氯离子是可能的, 但其性能可能受到影响。这类其他阴离子的例子是乙酸盐, 硫酸盐, 硝酸盐以及氢氧化物。

当把该种聚电解质加入到pH值在6-9 范围的去絮凝粘土悬浮液中, 可得到满意的结果。在加入聚电解质之后, 该悬浮液由于絮凝结果而显著地变稠厚。然后将所得的增稠体系酸化, 一般达到pH低于5, 通常是3-4, 然后用惯用的粘土漂白剂(连二亚硫酸盐, 例如连二亚硫酸钠) 漂白, 然后进行至少是部分脱水, 除掉游离水, 并将所回收的膨松化粘土加工成一种形式, 使得能用洗涤法除掉在该絮凝粘土悬浮液中的离子。一般是用过滤器来脱水, 例如用回转式真空过滤机。

漂白剂通常是还原剂, 它们把一切呈色的高铁离子(Fe<sup>3+</sup>)成分还原成为水溶性更高因此更容易除掉的亚铁状态(Fe<sup>2+</sup>)。适用的漂白剂包括

水溶性连二亚硫酸盐，还有氢硼化物，以如下的量加入粘土矿物料浆中有良好效果：即每吨干粘土由1至15磅，最好是由2至6磅漂白剂。由聚合物处理过的粘土料浆即使未经过漂白，在过滤之前亦进行酸化以促进过滤过程。对于膨松化高岭土产品，若未用洗涤法除掉漂白残余物，或使用磺酸盐作为分散剂，则它们的粘度稳定性很差。

该种粘土悬浮液用过滤法脱水，得到固体物含量在约50至约60%（重量）的湿滤饼。然后将该滤饼洗涤以除掉可溶性物质，然后加入一种二级分散剂使之流体化，按照本发明是将一种阴离子磺酸盐分散剂加入到该滤饼中，加入浓度为以干粘土并包括阳离子絮凝剂在内为基准约0.01至约1.0%（重量），最好是约0.05至约0.15%（重量）。通常将其pH值保持在6.0至7.5之间。

在该种颜料的加工过程中，存在该种阳离子聚电解质能显著加快用惯用过滤设备（例如回转式真空过滤机）时的脱水速率。因此，在过滤时存在聚电解质能降低过滤成本，并且过滤速率的加快能补偿使用该阳离子聚电解质的部分费用。应当注意，在本发明的实施中所用聚电解质的量并非选自使沉降最快或过滤速率最高，因为在本发明的实施中，膨松化以后的结构必须是能够在加入适量抗絮凝剂之后形成具有可用粘度的粘土-水体系。在一些情况下，有必要在制造过程中对该滤饼中的膨松粘土施加机械功，并同时加入一种抗絮凝剂，以便得到合要求的低粘度。滤饼的固体物含量因所用的设备和所施加的真空度而异。固体物含量也因该粘土的粒度特征而异。一般情况下，加入聚电解质絮凝剂通常使该滤饼的固体物含量降低。用水洗涤该滤饼，以除去可溶性物质。业已发现，使用热水，例如高于100°F而低于沸点的水是有益的。使用热水洗涤与用室温水洗涤相比，能得到Brookfield粘度更低的料浆。使用热水洗涤使滤饼盐类含量更低。例如，用120-140°F洗涤所得滤饼的电阻率范围由约13000至50000欧姆-厘米，而用同量的未加热水，

所得滤饼的电阻率约6000欧姆-厘米。

在一些情况下，特别是当搅拌过程中输入的功较少时，则必须提高滤饼的固体物含量，以使产物的Brookfield粘度降低到要求水平。例如，当一种膨松粘土所制得的滤饼的固体物含量为55%，在该种机械功未起作用之前，由于需要降低粘度而必须加入干粘土使其固体物含量增加到59%，然后再去喷雾干燥。

该种已脱水并经洗涤的滤饼可以加入一种抗絮凝剂使之流体化，并可按上述以浆液形态供货。另外的方法，可以向滤饼中加一种抗絮凝剂使之流体化，然后进行喷雾干燥，制成干燥而不含粉尘的所谓“预分散”产品。

应用于洗涤后滤饼流体化的抗絮凝剂（分散剂）用量一般是少于二级分散的惯用量。因此，二级分散剂（单用阴离子磺酸盐或与聚丙烯酸钠合用）一般在涂布级粘土的用量是以干基粘土计约0.15%至0.25%（重量）范围。业已发现，分散剂用量大大超过0.3%能将按本发明膨松化的低粘度粘土料浆转变为高粘度料浆。在滤饼中加入分散剂之后进行受控的搅拌，使该等粘土颗粒再分散。

所得用聚电解质处理过的膨松粘土，在加入一种粘土抗絮凝剂之后，即用于形成高固体物含量的水中悬浮液（至少60%粘土固体物）。然后把这些悬浮液制成适用于纸上施用的水基涂布色料。另外的方法，该种膨松产物可以用作为纸幅的填料。

按照本发明的实施方法膨松化的高岭土颜料特别适用于制备轻质印刷纸，特别是画报印刷纸用的涂布色料，使涂布过的纸具有极优良的不透明性及适印性。轻质涂布印刷纸的涂布重量通常在3至7磅/3000平方英尺范围。它们的适印性和不透明性至少能等于（通常是优于）应用工业上所用的涂布高岭土和煅烧高岭土混合物所达到的水平。

本发明的典型颜料具有如下性质：



G.E.显白度,%	至少85
325 网目筛余物, 重量%	少于0.001
粒度	
小于2 微米,%	至少80%
平均粒度, 微米	0.6-0.8
光散射系数, 平方米/ 克	
在457 毫微米	至少0.15
在577 毫微米	至少0.11
62% 固体物料浆之Brookfield粘度, 厘泊	
在20转/ 分钟	低于1000厘泊, 更好是低于500 厘泊, 最好是低于300 厘泊,
在100 转/ 分钟	不大于在20转/ 分钟数值
Hercules终点粘度, “A” 摆锤 ( 转/ 分钟/ 达因- 厘米 $\times 10^5$ )	高于800 转/ 分钟, 更好是高于500 转/ 分钟, 最好是在1100转/ 分钟不大于 $16 \times 10^5$ 达因

本发明的膨松粘土颜料显示具有足够的剪切稳定性, 能够在如上所述应用惯用的工业加工设备的生产和运输条件下保存下来, 并且当应用于造纸工业所用的高速涂布机中也有足够稳定性。

在制备涂布色料时, 在该种去絮凝的粘土料浆中应用到惯用的粘合剂或各种粘合剂的混合物。例如, 将该种粘土料浆与按每100 份重量经聚电解质处理的粘土计由约5 至约20份重量的粘合剂充分混合, 制备成有用的涂布色料组合物。将此种涂布色料应用于涂布轻质印刷纸, 能得到优良的不透明性、光泽和适印性。

此处所用的“粘合剂”一词是指与纸的颜料一起使用，能帮助颜料颗粒结合在一起，并且又能将涂布层粘接到纸表面的已知物料。这类物料例如有：酪蛋白，大豆蛋白质，淀粉类（糊精，氧化淀粉，酶转化淀粉，羟基化淀粉），动物胶，聚乙烯醇橡胶胶乳，苯乙烯-丁二烯共聚物胶乳以及合成聚合物树脂乳液，例如从丙烯酸和乙酸乙烯酯衍生的树脂。当该粘合剂中含有一种在加入的膨松颜料存在下经喷射蒸煮的淀粉时，发明人等相信单独使用一种阴离子磺酸盐或与聚丙烯酸钠混合使用，将许可将该混合物进行蒸汽喷蒸煮，并可防止生成极粘稠而不能操作的涂布色料。在一份加拿大专利1140332中，描述了一种涂布色料组合物的蒸汽喷射蒸煮方法。典型的温度是225-325 °F。

按照本发明所制备的该种涂布色料组合物可以采用惯用方式施涂在纸页上。

在说明书和权利要求书中所用的全部粒度均由SEDIGRAPH<sup>R</sup> 5000粒度分析仪测定，并且以基于重量百分数的相当球体直径(e.s.d.)报告。

在各实例中，测试结果是按TAPPI(美国纸浆及造纸技术协会)的对纸张测定方法得出：

75°光泽度-TAPPI标准T480 ts-65。数值表示涂布层涂在纸表面上的均匀度或光滑度。

B&L 不透明度-TAPPI标准T425-M-60

G.E.显白度-TAPPI标准T425-M-58

此外，在某些情况下还测定颜料的光散射和光泽度。做法是把该高岭土悬浮液涂布在黑色玻璃板上，涂布重量为7.0-14.0克/平方米(按干粘土表示)。将涂布层在空气中干燥后，应用Elrepho反射计测定在457毫微米和577毫微米波长的反射率，应用Kubelka-Munk方程式将该反射率数值换算成为光散射值(平方米/克)。这种光散射值是对该种粘土不透光能力的一种量度，因为这个值越高表示更多光线被反射和散

射回来，而不是透过。光散射值越高，该粘土的不透光能力越高。反射率是在两种波长测定。457 毫微米波长相当于TAPDI 显白度测定所用的波长，577毫微米相当于测定不透光性所用的波长。

在制备用于测定高剪切(Hercules)和低剪切(Brookfield)粘度的料浆时，应用了Engelhard 公司的PL-1方法。测定Brookfield粘度是采用TAPPI T648om-81 方法，应用20转/分钟和1号或2号转轴；在某些情况下测量Brookfield粘度是在100转/分钟和应用3号转轴。所有料浆的配方都采用最适宜量的分散剂，并按照Engelhand 公司的PL-3方法配制。以下是对PL-1和PL-3方法的说明。

PL-1是使用含70% 固体物的含水粘土在高剪切条件下的标准实验实制备料浆方法。应用这种方法也可以用例如含68% 固体物的涂布粘土，并且调整所需水量后将含水粘土制成料浆。

#### 设备和物料

分析天平

称重用铝罐

电热强制空气循环烘箱

实验室天平，精确至±0.1 克

Waring Blendor<sup>®</sup> 混合机(用3/4 马力马达，皮带驱动，用皮带轮，达到10500 转/分钟)。

1000毫升及600 毫升不碎烧杯

500 克粘土，烘箱烘干

214 克去离子水

分散剂(按需要，即焦磷酸四钠(TSP)或有机物，例如Colloids 211)

#### 制备70% 固体物粘土料浆的程序

#### A. 70% 固体物粘土料浆之配方

去离子水	214.0 克
矿物质( 供箱烘干)	500.0 克
共计	714.0 克

B. 测定准备使用的矿物质的水分含量，方法是将3 克样品在烘箱中在220 °F 烘干30分钟，然后在干燥器中冷却15分钟，然后称重。

C. 将214 克蒸馏水置于Waring Blendor 混合机中( 从214 克中减去水分含量)。若使用分散剂，将之加入到水中，并在该混合机中混合30秒。

D. 在已知空重的烧杯中称取该种已在烘箱烘干的粘土500 克。将这500 克粘土用小勺加入到水中。每向水中加一勺粘土，将马达的开关在“开”与“停”之间快速扳动一次，以便将这些粘土散到水中。在把粘土往水中加时，不可使马达转动达到全速。只有当全部干粘土都加入水中之后，方可将该混合机开至全速。在该种粘土/ 水料浆上施加过多剪切力( 特别在用涂布粘土时)，将影响到一个特定样品的流变性测定的可重复性。

E. 当全部粘土已加到水中，把混合机边上的粘土用刮铲刮入到料浆中。在全速搅拌下将该料浆混合60分钟。

F. 将该料浆转移到已称空重的600 毫升不碎烧杯中，将盖子盖紧以防水分蒸发。( 铝箔是一种很好的“盖子”材料)。

G. 待该料浆冷却至80 °F，测定其最后固体物含量。固体物含量相差应在±0.2%以内，否则需加以调整。若固体物含量过高，可以用加水法调整。但若固体物含量过低，则需将此料浆弃去，重新再制备。

H. 应测定该料浆的流变性质，并按标准方法作出记录。

#### 老化温度的影响

对粘土料浆评价其贮存中粘度稳定性的惯用方法，是将样品贮存在

110 °F 的振摇式水浴中使之有轻度的前后搅动，并测定粘度随时间的变化。对于能在6至8星期保持仍有流动性的样品，即可推断以浆料状态发货已具有足够粘度稳定性。特别需注意的是，实验室研究表明，该种110 °F 振摇水浴中老化实际上能加速凝胶形成。一些样品显示出，在振摇水浴中老化1星期比在更高温度静止老化1星期所形成的凝胶更多出许多。以前在文献中曾报告过，在某些胶态体系中，有节律的振动能加速凝胶生成。在110 °F 细菌生长更快速也可以是一个因素。在说明性实例中还使用另一种更快速的方法。

### 凝胶强度

本发明者观察到，在贮存稳定性方面，粘度增高还不是唯一的主要问题。研究了各种不同技术作为测定凝胶强度的方法。

#### 1.应用Stormer 粘度计测定屈服点

业已发现，应用该种Stormer 粘度计可以测定表现屈服点。所用的方法是在该粘度计上配备桨叶式的测量头(用于测定涂料的Krebs 粘度)，将该测量头浸没于未受扰动的料浆中，然后向驱动机构上加砝码，直到该测量头开始转动为止。使该桨叶开始运动的砝码重量是用于量度凝胶强度，需用较大重量则表示凝胶强度高。应用完全未胶凝的样品时的典型数值在15克左右，高度胶凝的样品(已不能倾倒)所得数值超过200克。

#### 2.锥体针入度计

使用公知的锥体针入度试验(ASTM-D2884-82)方法测定，并改用较小和较重的锥体，所得结果用于进行评价。

#### 3.Brookfield “Heliopath ” (“螺线路径”)

尝试应用Brookfield Heliopath附件进行测定凝胶强度。在基本的Brookfield粘度计上附装的Heliopath 是一个T型杆测量头和用一个马达驱动的装置使这个测头缓慢上下移动。这种装置可以测定未受扰动的

料浆。这套系统并非十分符合要求，因为大部分凝胶都有粘度梯度。一般情况下凝胶在靠近容器顶部比靠近底部的流动性高。

一种简易实用的凝胶强度试验法是“倾倒试验”。当把未受扰动的料浆的容器上下颠倒过来而该料浆能倾出到外面，则该凝胶就不致于因强度太高而使槽车卸车发生困难。在进行此试验时，测定经过一定流出时间在瓶中余下的百分率，可得半定量的结果。

### 实施例

在美国专利4075030,4076548 和4078941 中描述了用聚胺和季铵盐制备阳离子膨松化的高岭土的典型方法，该等专利均作为相关参考资料。在EPA86305151.2(1986年7月2日申请)和未决美国专利申请06/861,943(1986年5月12日申请)描述了应用阳离子聚电解质，例如 Calgon 261 LV Polymer 制备阳离子膨松化粘土的具体实例，该等全部内容均在此处作为相关参考资料。

以下所述之试验评价是应用Georgia(美国乔治亚州)高岭土经 Calgon 261 LV 膨松化之后的样品。

在某些情况下，在该滤饼中残留的可溶性盐量各有不同。以下是在某些情况下加入作为“粘合剂”的分散剂之前，用于制备该种膨松粘土的典型程序，作为当与阳离子膨松化粘土应用时，对该种新功能之参比基准。

将采自美国乔治亚州华盛顿县的高纯度原高岭土(公称为North Jenkins 原土)经过磨细之后分散到含有 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (重量比)约3/1的含水硅酸钠以及碳酸钠的水中。然后将该悬浮液在离心机中分出87%小于2微米的组分。该分出组分的悬浮液的中值粒度为 $0.59 \pm 0.03$ 微米，小于0.3微米的重量百分含量为17%。固体物含量约20%，pH值在7左右。然后将此悬浮液通过一个高磁力强度分离器，将之提纯。然后将 Calgon261 LV Polymer 加入到该种经提纯的粘土悬浮液中，用量为占粘

土干重量的0.08%。然后加入该种聚电解质的约2%(重量)浓度水溶液。然后加入硫酸将其pH值调节至约4-4.5,然后加入连二亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )漂白剂,用量为6磅/吨粘土。

然后用回转式真空过滤机过滤该浆液,得到固体物含量55-60%的滤饼。用冷水充分洗涤该滤饼,然后加入占干粘土重量0.1%的焦磷酸四钠使之分散,然后进行捏合。向流化的滤饼中加入氢氧化钠,调节其pH至6.5-7.0。然后将此悬浮液喷雾干燥。

在此等说明性实例中,对于能够在贮存中保持低粘度和提高受热增稠温度的物质,进行了鉴别试验。进行这些试验是应用由Calgon 261 LV Polymer 使高岭土膨松化所得的滤饼。最初是对加入Mayospense 148D(聚丙烯酸钠)进行分散的浆液作了筛选试验。在表1中示出不同阴离子磺酸盐粘合剂对于受热增稠温度影响的试验结果。由表1可以看到,阴离子化合物对于受热增稠温度有显著影响。这些试验中效果最大的可将该温度提高 $46^\circ\text{C}$ ,其中最差的使该温度下降 $14^\circ\text{C}$ 。

业已发现,Tamol 850(一种阴离子聚甲基丙烯酸钠盐,分子量约12000)对于提高受热增稠温度有良好效果,于是进一步试验了它对其他性质的影响。很不顺利,通过更广泛试验,并未显示出该种Tamol 850能有一致良好的效果,同时也未达到其后对其他物质评价所述到的效能。关于Mayospense 148D和Tamol 850的数据表明,Tamol 850在得到低粘度方面大致上与Mayospense 148 D等效,但它只能在很窄的分散剂浓度范围内得到这样的低粘度。评价了在577毫微米用黑色玻璃测定的光散射能力下降情况。业已发现,当使用该两种分散剂时,增加任一种分散剂用量都会使光散射能力下降。并发现使用Tamol 850时,比使用Mayo 148D时光散射能力下降更多。

应用Mayo 148D和Tamol 850分散的样品均进行了应用 $140^\circ\text{F}$ 加速老化的粘度稳定性试验。这些数据表明,应用Tamol 850时对于热稳

定性的提高并不是显著优于使用Mayospense 148D 聚丙烯酸盐分散剂的效果。但是，将该种分散剂（此后称之为“M148D”）与Tamol 850 混合，确能使受热增稠温度和粘度稳定性有某种程度提高。

表1 中的数据表明，LIGNOSITE 458和DYQEX 木素磺酸盐对于提高受热增稠温度是有效的。该两种化合物均经过FDA 批准可用于与食品接触的包装物。已进行过将这些木素磺酸盐与M148D 配合使用的试验。请注意这些试验是使用低的比电阻率64500 欧姆-厘米和pH大约4,亦即可溶性盐含量较高的滤饼。当木素磺酸盐加入量为0.05% 和0.10% 时，得到很低初始粘度，并使受热增稠温度提高，同时保持优良光散射能力，当进行140 °F 加速老化试验时，所有含此等木素磺酸盐的样品与单用M148D 的样品相比较，均得到更好粘度稳定性和抗胶凝性质。在8.6 天老化终了时，单用M1458D分散的样品已充分胶凝，达到能得到锥体针入度读数的程度。应用该等磺酸盐的样品显示未形成凝胶，但生成一种软的沉降物，其中含有总粘土量的约10% 。

已进行过应用DYQEX 木素磺酸盐表面活性剂与M148D 的研究。再一次表明加入木素磺酸盐使受热增稠温度提高，使加速老化试验中的胶凝量减少。在本次研究中，加入DYQEX 表面活性剂的效果不如在以前进行的研究结果那样显著，很可能是因为在此项研究中所用滤饼由测量其比电阻率得知其所含可溶性盐量较低。将Brookfield粘度与老化时间的函数关系绘成图形表明，加入此种木素磺酸盐表面活性剂能使总的粘度水平较低，同时能抑制凝胶生成。

将LOMARD( 萘甲醛磺酸盐复合物) 与M148D 合用时，能使受热增稠温度提高达46℃。请注意此结果是应用低比电阻率的“经老化”滤饼所得。在加入LOMARD之后表现出光散射能力有些下降，但在加入量0.10% 时仍能符合要求。



实验结果显示出在140 °F 进行加速老化所得结果。LOMARD表面活性剂加入量为0.05% 和0.10%,可使粘度稳定性显著提高。

市售有许多种类类似于LOMARD表面活性剂的化合物，它们优于木素磺酸盐之处在于颜色不是很深，并且对于显白度不致有实质性影响。

虽然在本应用方法中示出若干不同方法，本技术领域的技术人员在读了本公开说明之后可以作出许多种改动和分支方法。例如，可以使用非聚合物类的阳离子物质，并且该类阳离子物质可以在碱性分散液pH条件下，在还原法漂白常用的酸性pH条件下，在向再制浆的滤饼中加入连二亚硫酸盐和硫酸漂白剂之后，在存在或不存在抗絮凝剂等条件下，加入到未漂白的粘土中。此外，还描述了使用二烯丙基均聚物的情况。本技术领域的技术人员将能明了，该种聚合物可以在进行聚合反应时引入其他单体而进行改性，从而使该种二烯丙基铵聚合物盐得到改性。

表 1

阴离子粘合剂对受热  
增稠温度之影响

所用粘土	化合物	%	增稠温度( °C )		
			对照组	实验组	变化
1	柠檬酸钠	0.016	69	63	-6
		0.038	69	55	-14
	聚丙烯酸钠	0.014	69	63	-3
		0.034	69	67	-2
	二甘醇酸钠	0.19	69	66	-3
5	月桂酸钠	0.05	60	60	0
4	Tamol 850(注1)	0.05	60	93	+33
		0.10	60	85	+25
		0.05	60	67	+7

表 1 (续)  
阴离子粘合剂对受热  
增稠温度之影响

所用粘土	化合物	%	增稠温度(°C)		
			对照组	实验组	变化
6	DYQEX	0.05	82	100	+18
		0.10	82	100	+18
7	LIGNOSITE 458	0.05	82	98	+16
		0.10	82	95	+13
		0.05	82	100	+18
		0.10	82	100	+18
6	LOMARD	0.05	54	100	+46
		0.10	54	100	+46
5	十二烷基苯磺酸钠	0.05	60	77	+17
		0.10	60	93	+33
	十二烷基硫酸钠	0.05	60	60	0
		0.10	60	66	+6
	苯磺酸二钠	0.05		(注2)	
	Tamol 960(注3)	0.05	60	65	+5
		0.10	60	61	+1
	Tamol 963(注4)	0.05	60	66	+6
	CMC(羧甲基纤维素) (Hercules 7H)	0.015	68	67	-1
		0.025	68	65	-3

所用粘土说明:

1. J2滤饼+0.15% M14BD +0.10% DA630
2. J2滤饼+0.15% M14BD
3. J2滤饼, 洗涤至>50000欧姆-厘米+0.15% M14BD
4. J2滤饼, 6400 欧姆-厘米+0.15% M14BD
5. J2滤饼, 13200欧姆-厘米+0.15%M14BD
6. K2滤饼, “经老化”, 6000 欧姆-厘米, pH=4, +0.20% M14BD
7. K1滤饼, 16000欧姆-厘米, +0.20% M14BD
8. 生产品K2, 喷雾干燥产物

注:

1. 聚甲基丙烯酸钠, 分子量12000
2. 粘度太高, 不能测定
3. 聚甲基丙烯酸钠, 分子量4200
4. 聚(甲基)丙烯酸铵。