

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C09C 1/42 (2006.01)

D21H 19/40 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580023052.X

[43] 公开日 2007 年 6 月 13 日

[11] 公开号 CN 1981000A

[22] 申请日 2005.6.28

[21] 申请号 200580023052.X

[30] 优先权

[32] 2004.7.7 [33] US [31] 10/885,947

[86] 国际申请 PCT/US2005/023216 2005.6.28

[87] 国际公布 WO2006/017030 英 2006.2.16

[85] 进入国家阶段日期 2007.1.8

[71] 申请人 恩格哈德公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 S·马图尔 K·W·福尔马尔

D·K·汤普森 B·L·丹尼尔

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

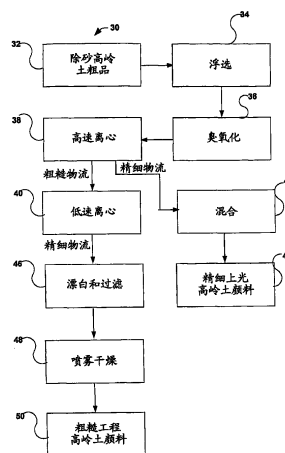
权利要求书 2 页 说明书 22 页 附图 3 页

[54] 发明名称

高岭土颜料及其制造方法

[57] 摘要

公开了处理高岭土的方法以便以同时的方式制造两种不同等级的高岭土。该方法涉及到通过除砂高岭土粗品，使除砂过的高岭土粗品进行浮选以提供具有减少的二氧化钛含量的高岭土，臭氧化具有减少的二氧化钛含量的高岭土，离心高岭土以提供粗糙物流和精细物流，将粗糙物流精制成粗糙工程高岭土颜料，并将精细物流精制成精细上光高岭土颜料来处理高岭土。也公开了用于自动处理高岭土的系统以实时反馈地制造两种不同等级的高岭土。



1. 一种处理高岭土的方法，按顺序包括：

提供含有大量灰色高岭土和少量白色高岭土的高岭土粗品；

除砂该高岭土粗品；

使除砂过的高岭土粗品进行浮选以提供具有减少的二氧化钛含量的高岭土；

臭氧化具有减少的二氧化钛含量的高岭土；

高速离心高岭土以提供粗糙物流和精细物流，粗糙物流包括其中至少约 70 重量%具有 2 微米或更小尺寸的高岭土，精细物流包括其中至少约 80 重量%具有 1 微米或更小尺寸的高岭土；

将粗糙物流精制成粗糙工程高岭土颜料；以及

将精细物流精制成精细上光高岭土颜料。

2. 权利要求 1 的方法，其中高速离心涉及到使用从约 2000 以上到约 10000 的“g”力，且高岭土粗品包括至少约 70%的灰色高岭土和低于约 30%的白色高岭土。

3. 权利要求 1 的方法，其中浮选将高岭土的二氧化钛含量降低到低于约 1 重量%，且臭氧化包括对每吨高岭土接触约 0.1 到约 20 磅的臭氧。

4. 权利要求 1 的方法，其中进一步包括在浮选之前或者在高速离心高岭土之后低速离心高岭土。

5. 权利要求 4 的方法，其中低速离心涉及到利用约 200 到约 2000 的“g”力。

6. 权利要求 1 的方法，其中精制粗糙物流包括分层、漂白、过滤和喷雾干燥中的至少二者，精制精细物流包括分层、漂白、过滤和干燥中的至少二者。

7. 一种处理高岭土的方法，按顺序包括：

提供含有至少约 60%灰色高岭土和低于约 40%白色高岭土的高岭土粗品；

除砂该高岭土粗品;

使除砂过的高岭土粗品进行浮选以提供具有减少的二氧化钛含量的高岭土;

臭氧化具有减少的二氧化钛含量的高岭土;

高速离心高岭土以提供粗糙物流和精细物流,粗糙物流包括其中至少约 80 重量%具有 2 微米或更小尺寸的高岭土,精细物流包括其中至少约 80 重量%具有 1 微米或更小尺寸的高岭土; 以及

漂白、过滤和喷雾干燥粗糙物流以提供粗糙工程高岭土颜料。

8. 权利要求 7 的方法, 前提是该方法不包括高岭土的分级。

9. 权利要求 7 的方法, 其中进一步包括混合精细物流和白色高岭土以提供亮度为至少约 90 的高岭土颜料。

10. 权利要求 7 的方法, 其中除砂高岭土粗品包括使高岭土粗品通过 325 目的筛子或者更小的筛子, 且浮选包括泡沫浮选、超细粒浮选和 TREP 浮选中的一者。

高岭土颜料及其制造方法

发明领域

一般地，本发明涉及以简化的加工流程由相同的粗高岭土制造两种不同等级的高岭土颜料。特别地，本发明涉及仅在实施实质性加工之后分开地制造两种不同等级的高岭土颜料。

发明背景

高岭土是精细的、由含铝矿物（作为长石）的风化形成的通常为白色的粘土，主要由高岭石组成。高岭石通常由一种或多种化学式 $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、和/或 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ 表示。现在高岭土是许多被开采的工业矿物之一。在乔治亚州（美国）、埃及、巴西、英国、昆士兰州（澳大利亚）、韩国、中国和乌克兰都发现了其储藏。

一般而言，由于许多高岭石性能的改变，来自不同国家的高岭土、和即使在同一国家内不同矿床的高岭土在许多方面都不同。这些性能的例子包括结晶度、粗糙度、亮度、其它化合物如二氧化钛和氧化铁的含量、颗粒度、颗粒形状、大小和/或形状分布。性能的变化导致所得高岭土产品性能的差异。例如，结晶度影响所得产品的亮度、白度、不透明度、光泽以及粘度。应当注意，不透明度和光泽是应用性能参数，而其它所列出来的参数是颜料特性参数。颗粒度、形状和分布影响所得产品的光滑度、光学性能和流动性能。光滑度和光学性能是应用性能参数，而流动性能是颜料特性参数。

对基于高岭土的产品最大的需要来自造纸工业，其中使用它们来涂布和填充纸和板。然而，基于高岭土的产品包括油漆、农业用组合物、玻璃纤维产品、聚合物和橡胶组合物、陶瓷应用、催化剂载体、药物、化妆品、

电子元件、粘合剂、助滤剂和其它多种产品。具有不同性能的一定等级的高岭土适于选择应用。因此，为了最大化所得高岭土等级的质量，使高岭土粗品进行产生特定需要等级高岭土的处理。而且，当制造某些所需等级高岭土时通常选择特别标识的高岭土，以最大化高岭土等级的质量。

发明内容

下面给出本发明的简化概要以提供本发明某些方面的基本理解。该概要不是本发明广泛的综述。它既不是辨别本发明的主要或关键元素也不描绘本发明的范围。相反地，该概要唯一的目的是以简化的形式表明本发明的一些观点作为下文所示更详细描述的前奏。

本发明提供由单一的高岭土粗品制造两种不同等级高岭土的简便方法。因此，本发明消除了使用单独方法来制造单独等级的高岭土颜料的需要。本发明也减轻了在单独方法中利用具有不同特性的不同初始粗品制造单独等级的高岭土颜料的需要。

本发明的一个方面涉及处理高岭土的方法，其涉及到除砂(degritting)含有大量灰色高岭土的高岭土粗品，使除砂过的高岭土粗品进行浮选，臭氧化高岭土，离心高岭土以提供粗糙物流和精细物流，将粗糙物流精制成粗糙工程(engineered)高岭土颜料，并将精细物流精制成精细上光高岭土颜料。本发明的另一方面涉及具有任选实时反馈的自动处理高岭土的系统和方法。

为了实现前述和相关目的，本发明包括下文全面描述以及权利要求中特别指出的特征。下面的描述和附图详细地列出了本发明的一些说明性方面和实施。然而，这些仅表现出其中可应用本发明原理的各种方式中的几种。结合考虑附图，从本发明的以下详细描述中本发明的其它目的、优点和新颖的特征会是明显的。

附图简述

图 1 是根据本发明处理高岭土的系统和方法的一个方面的流程图。

图 2 是根据本发明处理高岭土的系统和方法的另一个方面的流程图。

图 3 是根据本发明自动处理高岭土的系统的一个方面的示意图。

发明详述

本发明的方法能够由单一的高岭土粗品制造两种不同等级的高岭土。这两种不同等级的高岭土包括粗糙工程高岭土颜料和精细上光高岭土颜料。粗糙工程高岭土颜料特征在于低表面积，至少 80 重量%的颗粒具有约 2 微米或更小的尺寸和窄的颗粒度分布。精细上光高岭土颜料特征在于高亮度、优异的高剪切粘度，至少 80 重量%的颗粒具有约 1 微米或更小的尺寸，且至少 95 重量%的颗粒具有约 2 微米或更小的尺寸。

本发明的方法涉及到使高岭土粗品以顺序的方式进行除砂、浮选、臭氧化，然后高速离心，以提供两种分开的高岭土流。在高速离心之后，可以实施低速离心操作。代替高速离心之后的低速离心操作的单独任选的低速离心操作可以在浮选之前实施。独立地处理这两种分开的高岭土流以产生粗糙工程高岭土颜料和精细上光高岭土颜料。以列出的顺序实施的顺序的除砂、浮选、臭氧化和离心方式，但是在这四种顺序操作之前、过程中和/或之后可以实施任选地实施其它操作。

可进行本发明方法的高岭土粗品含有大量的灰色或硬高岭土，少量的精细白高岭土和小量的非高岭土颗粒。非高岭土颗粒包括二氧化钛、石英、各种含铁矿物质、云母和非高岭土的粘土如膨润土和硅镁土。大量包括至少 50 重量%，少量包括低于 50 重量%，小量包括低于 10 重量%。另外的实施方式中，高岭土粗品含有至少约 60 重量%的灰色或硬高岭土和低于约 40 重量%的精细白高岭土。在还另外的实施方式中，高岭土粗品含有至少约 70 重量%的灰色或硬高岭土和低于约 30 重量%的精细白高岭土。

高岭土粗品含有这样的颗粒，其中至少约 70 重量%的颗粒具有约 2 微米或更小的颗粒度，至少约 30 重量%的颗粒具有约 0.3 微米或更小的颗粒度，二氧化钛含量为约 1 重量%到约 3 重量%，表面积为至少约 $18\text{m}^2/\text{g}$ 。在另外的实施方式中，高岭土粗品含有这样的颗粒，其中至少约 80 重量%的颗粒具有约 2 微米或更小的颗粒度，至少约 35 重量%的颗粒具有约 0.3 微米或更小的颗粒度，二氧化钛含量为约 1.5 重量%到约 2.5 重量%，表面积为至少约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

在处理高岭土粗品之前，通过混合高岭土粗品与水，以及任选的分散剂，可形成淤浆。本发明的一个优点是在分离不同高岭土等级的单独流之前可不需要分散剂。因此，在一个实施方式中，直到分离不同高岭土等级的单独流时才使用分散剂。

分散剂可以是有机分散剂或者无机分散剂。无机分散剂典型地包括磷酸盐。磷酸盐的例子包括无机聚磷酸盐和焦磷酸盐（其实际上是一类聚磷酸盐），如六偏磷酸钠（SHMP）、三聚磷酸钠（STPP）和焦磷酸四钠（TSPP）。

有机分散剂典型地包括基于氨的分散剂、磺酸盐分散剂、羧酸分散剂和聚合物分散剂如聚丙烯酸盐分散剂，还包括常规用于高岭土颜料处理中的其它有机分散剂。

首先使高岭土粗品进行除砂。高岭土粗品作为含有砂砾的矿石而存在，砂砾包括相当大的颗粒。砂砾是不希望的，因此被除去。所得除砂过的高岭土粗品主要由通常具有宽范围尺寸高岭土颗粒组成，所述范围在从矿泥（比 0.3 微米更精细）到高达约 15 微米的范围内。

利用筛子、沙箱、重力沉降或水力旋流器中的一种或多种以常规的方式实施除砂。可以使用湿或干除砂。例如，通过混合粗高岭土与水并使淤浆化的混合物通过筛子如 325 目的筛子或者 200 目的筛子，可实施除砂。任选地，将粘土分散剂添加到淤浆中以提供额外的流动性从而便于除砂处理。粘土分散剂的例子包括基于氨的分散剂、基于磷酸盐的分散剂、磺酸盐分散剂、羧酸分散剂以及聚合物分散剂，如聚丙烯酸盐分散剂，还包括

用于高岭土颜料处理的其它有机分散剂。用于淤浆中的分散剂的数量典型地在约 0.01% 至约 1%，基于粗高岭土的重量。

除砂粗高岭土之后，使所得除砂过的粗高岭土进行浮选。浮选用于将二氧化钛含量降低到低于约 1 重量%和/或将氧化铁含量降低到低于约 1.5 重量%。在另外的实施方式中，浮选将二氧化钛含量降低到低于约 0.7 重量%和/或将氧化铁含量降低到低于约 1.25 重量%。在还另外的实施方式中，浮选将二氧化钛含量降低到低于约 0.5 重量%和/或将氧化铁含量降低到低于约 1 重量%。在仍然还另外的实施方式中，浮选将二氧化钛含量降低到低于约 0.4 重量%和/或将氧化铁含量降低到低于约 0.75 重量%。可在浮选之前离心除砂过的粗品以控制颗粒度分布，使得随后的高速离心操作产生不需要另外离心操作的理想粗颗粒度分布。

以任何常规的方式包括湿浮选、超细粒浮选、泡沫浮选、TREP 浮选（二氧化钛的除去及提取过程）等来实施浮选。Mathur, S. 的“Kaolin Flotation”, *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, 153-158 页, 2002 中描述了一般的浮选方法，在此引入该文献作为这方面的参考。超细粒浮选涉及到使用具有脂肪酸的颗粒试剂和所选择的浮选油以从不纯的粘土的淤浆中除去二氧化钛。超细粒浮选的一个特性是回收提纯过的高岭土作为随后被脱水的稀释淤浆。泡沫浮选是基于在矿物质中的差异通过将某些矿物颗粒与淤浆中的其它颗粒分离开来起作用。该处理一般依赖于添加选择性地附着在被浮选矿物颗粒上的试剂，借此具有附着试剂的颗粒与其它颗粒相比对气泡具有更强的亲和力并可作为泡沫被除去。TREP 浮选涉及到利用收集器和金属盐在高强度研磨机中修整（condition）高岭土，所述收集器如脂肪酸收集器、塔罗油收集器、或者 hydroxamate 收集器。接下来加入分散剂，如丙烯酸盐分散剂。任选地，也可单独或者与浮选一起使用磁性分离或选择性絮凝以改进亮度。

可在任何适当的固体含量、pH 和温度下利用除砂过的高岭土粗品与水的淤浆来实施浮选。在一个实施方式中，在浮选期间满足至少一个下列

参数：固体含量为从约 10%到约 50%，pH 为约 5 到约 11，温度为约 10°C 到约 90°C。在另外的实施方式中，在浮选期间满足至少一个下列参数：固体含量为从约 20%到约 40%，pH 为约 6 到约 10，温度为约 20°C 到约 60°C。

浮选之后，使进行过处理的高岭土进行臭氧化。臭氧化涉及使用臭氧来氧化漂白，以便漂白可能存在的成分，如有机脱色物。臭氧不仅破坏脱色有机物的大部分，也通过氧化破坏有机分散剂，如果这种化合物存在的话。然而，臭氧不破坏无机分散剂。

以任何适当的方式实施臭氧化。例如，以每吨高岭土约 0.1 到约 20 磅的剂量实施臭氧化。在另外的实施方式中，以每吨高岭土约 0.5 到约 10 磅的剂量实施臭氧化。臭氧可用作可向上通过淤浆的气泡流。这可以是分批处理或者连续处理，其中在管中或者其它导管如混合和填充柱中臭氧气泡逆流通过淤浆流。

臭氧化之后，使臭氧化过的高岭土进行任意的分层。分层可涉及到湿研磨、淤浆研磨、湿磨碎等。这些分层过程涉及到使用研磨介质和水。高岭土与研磨介质和水混合以形成淤浆并如通过泵等传送通过分层设备。典型地，分层期间淤浆中的高岭土固体是约 5 重量%到约 50 重量%。

臭氧化之后，使用高速离心来使臭氧化过的高岭土分离成两个流。注意在除砂、浮选和臭氧化之后实施高速离心。离心将臭氧化过的高岭土分离成粗糙物流（至少约 70 重量%的颗粒具有 2 微米或更小的尺寸）和精细物流（至少约 80 重量%的颗粒具有 1 微米或更小的尺寸）。在另外的实施方式中，粗糙物流中至少约 80 重量%的颗粒具有 2 微米或更小的尺寸，精细物流中至少约 85 重量%的颗粒具有 1 微米或更小的尺寸。在另外的实施方式中，粗糙物流中至少约 90 重量%的颗粒具有 2 微米或更小的尺寸，精细物流中至少约 90 重量%的颗粒具有 1 微米或更小的尺寸。

本文中指的是所有颗粒度都是通过常规的沉降技术利用 Micromeritics, Inc. 的 SEDIGRAPH(R) 5100 分析仪分析确定的。微米的尺寸被称作“e.s.d.”（当量球形直径）。颗粒淤浆化在具有分散剂的水中并经由检测

器搅拌泵送以分散松散的聚集体。

可以进行两次离心，但一次离心处理是在臭氧化之后立即高速离心处理。通过在高速离心处理之后使粗糙物流进行第二次离心处理或者通过在浮选之前实施另外的离心处理，可实施第二次离心处理。通过使来自第二次离心处理的粗糙物流进行第三次离心处理，然后使第三次的精细物流与第一和第二次的精细物流混合，可以进行三次离心。

在高速离心处理中，可以在“g”力为从约 2000 以上到约 10000 来操作离心机，而在低速离心处理中，可以在“g”力为约 200 到约 2000 来操作离心机。在另外的实施方式中，在高速离心处理中，可以在“g”力为从约 2500 到约 7500 来操作离心，而在低速离心处理中，可以在“g”力为约 500 到约 1750 来操作离心。在还另外的实施方式中，在高速离心处理中，可以在“g”力为从约 3000 到约 5000 来操作离心，而在低速离心处理中，可以在“g”力为约 800 到约 1500 来操作离心。离心机的例子包括 Bird 无孔转鼓机器 (Bird solid bowl machine)，Alfa Laval 喷嘴转鼓高速离心机，卧式三相离心机等。

然后使粗糙物流进行精制，这涉及到至少一种漂白、过滤、膨胀 (bulking)、喷雾干燥和混合。一般而言，漂白涉及到增加高岭土的亮度。漂白包括用适当数量的一种或多种亚硫酸氢盐 (连二硫酸盐) 盐、高锰酸钾、氧气、碱金属重铬酸盐、碱金属氯化物、碱金属亚氯酸盐、过硫酸铵和可溶的过氧化物如过氧化钠和过氧化氢、次氯酸钠等接触粗糙的高岭土流。

过滤可用于增加固体含量 (例如增加固体含量到约 55% 或更高)。在某些情况下增加固体含量改进随后喷雾干燥操作的效率。可以任何适当的方式进行过滤，典型地利用滚筒式真空过滤机来进行过滤。

喷雾干燥粗糙的高岭土以降低粗糙的高岭土的水分含量。干燥粗糙的高岭土可促进随后的任选的热处理。一个实施方式中，在干燥之后粗糙的高岭土具有低于约 1.5 重量%的水分含量。在另外的实施方式中，在干燥

之后粗糙的高岭土具有低于约 1 重量%的水分含量。在还另外的实施方式中，在干燥之后粗糙的高岭土具有低于约 0.5 重量%的水分含量。

混合涉及到将粗糙高岭土与其它颗粒物质如不同批次的高岭土、二氧化钛、其它粘土、碳酸钙、煅烧高岭土等混合在一起，以得到具有终端用户或者后续用户所需要性能的混合物。

粗糙高岭土颜料产品具有许多理想的性能。例如，粗糙高岭土颜料产品具有以下的一种或多种：至少约 95 重量%的尺寸为 5 微米或更小的颗粒，至少约 80 重量%的尺寸为 2 微米或更小的颗粒，至少约 20 重量%的尺寸为 0.3 微米或更小的颗粒，约 14 到约 20m²/g 的表面积，约 1 重量%或更少的二氧化钛，约 1.5 重量%或更少的氧化铁，以及约 85 或更高的亮度。在另外的实施方式中，粗糙高岭土颜料产品具有以下的一种或多种：至少约 96 重量%的尺寸为 5 微米或更小的颗粒，至少约 90 重量%的尺寸为 2 微米或更小的颗粒，至少约 25 重量%的尺寸为 0.3 微米或更小的颗粒，约 15 到约 19m²/g 的表面积，约 0.75 重量%或更少的二氧化钛，约 1.25 重量%或更少的氧化铁，以及约 87.5 或更高的亮度。在还另外的实施方式中，粗糙高岭土颜料产品具有以下的一种或多种：至少约 97 重量%的尺寸为 5 微米或更小的颗粒，至少约 95 重量%的尺寸为 2 微米或更小的颗粒，至少约 27 重量%到约 33 重量%的尺寸为 0.3 微米或更小的颗粒，约 16 到约 19m²/g 的表面积，约 0.5 重量%或更少的二氧化钛，约 1 重量%或更少的氧化铁，以及约 89 或更高的亮度。

然后对精细物流进行精制，这涉及到漂白、过滤、干燥和混合中的至少一种。可应用过滤来使固含量增加到约 55%或更高以改进随后喷雾干燥操作的效率。可以任何适当的方式进行过滤。漂白与粗糙物流相关联进行描述，为简便起见不再重复。

对精细物流高岭土实施干燥以部分降低高岭土的水分含量以便促进随后的工序/处理。一个实施方式中，在干燥之后，精细物流高岭土具有低于约 1.5 重量%的水分含量。在另外的实施方式中，精细物流高岭土具有

低于约 1 重量%的水分含量。在还另外的实施方式中，精细物流高岭土具有低于约 0.5 重量%的水分含量。

混合涉及到将精细高岭土与其它颗粒物质如不同批次的高岭土、二氧化钛、其它粘土、碳酸钙、煅烧高岭土等混合在一起，以得到具有终端用户或者后续用户所需要性能的混合物。

精细上光高岭土颜料产品具有许多理想的性能。例如，精细上光高岭土颜料产品具有以下的一种或多种：至少约 80 重量%的尺寸为 1 微米或更小的颗粒，至少约 95 重量%的尺寸为 2 微米或更小的颗粒，至少约 97 重量%的尺寸为 5 微米或更小的颗粒，约 60%至约 85%的尺寸为 0.3 微米或更小的颗粒，约 21 到约 30m²/g 的表面积，约 0.75 重量%或更少的二氧化钛，约 1.5 重量%或更少的氧化铁，约 87.5 或更高的亮度，以及约 20 达因/4400rpm 或更小的高剪切粘度。在另外的实施方式中，精细上光高岭土颜料产品具有以下的一种或多种：至少约 90 重量%的尺寸为 1 微米或更小的颗粒，至少约 97 重量%的尺寸为 2 微米或更小的颗粒，至少约 98 重量%的尺寸为 5 微米或更小的颗粒，约 65%至约 80%的尺寸为 0.3 微米或更小的颗粒，约 22 到约 29m²/g 的表面积，约 0.5 重量%或更少的二氧化钛，约 1.25 重量%或更少的氧化铁，约 90 或更高的亮度，以及约 15 达因/4400rpm 或更小的高剪切粘度。在还另外的实施方式中，精细上光高岭土颜料产品具有以下的一种或多种：至少约 95 重量%的尺寸为 1 微米或更小的颗粒，至少约 99 重量%的尺寸为 2 微米或更小的颗粒，至少约 99.9 重量%的尺寸为 5 微米或更小的颗粒，约 70%至约 75%的尺寸为 0.3 微米或更小的颗粒，约 23 到约 28m²/g 的表面积，约 0.4 重量%或更少的二氧化钛，约 1 重量%或更少的氧化铁，约 91 或更高的亮度以及约 10 达因/4400rpm 或更小的高剪切粘度。

利用 N₂ 作为被吸附物通过本领域公认的 BET 法来确定表面积。或者利用基于 ASTM D-1483-84 的 Gardner Coleman 油吸附测试（测定每 100 克的高岭土所吸附的油的克数）来确定表面积。亮度测定是利用 TAPPI

标准方法，T524，来实施的，并被称作“GE 亮度”或者“GEB 值”。

一般而言，可以在本发明的方法之前或之后应用一种或多种常规的粘土处理步骤如压碎、研磨、选择性浮选、分层、磁性分离、絮凝物/过滤、热处理等。

压碎将高岭石岩石降解为砂砾；即，直径低于约 10cm 的高岭石岩石。研磨涉及到处理粗高岭土以得到理想的颗粒度分布。可通过干燥研磨、干燥球磨、干燥磨碎等来进行研磨。

高岭土含有天然分离的板状高岭土颗粒，以及“册页”，其包括高岭土片晶的堆叠(stacks)。这些堆叠中集中了尺寸为约 2 或更大微米的颗粒。分层这些册页涉及到提供刚好足以使构成册页的高岭土片晶裂开的冲击能，而不进一步使高岭土片晶断裂。分层可涉及到湿研磨、淤浆研磨、湿磨碎等。这些任选的分层方法涉及到使用研磨介质和水。高岭土与研磨介质和水混合在一起以形成淤浆并通过如泵抽等传送通过分层设备。典型地，分层期间淤浆中的高岭土固体为约 5 重量%到约 50 重量%。

可任选地使高岭土进行一种或多种热处理。当加热高岭土时，它经受一系列特性变化，其可通过包括差示热分析(DTA)的各种方法检测得到。根据热处理的温度/持续时间，可使用热处理以形成一种或多种偏高岭土、部分煅烧高岭土和煅烧高岭土。在惰性气氛、氧化气氛和还原气氛中的一种中进行热处理。

例如，在由约 450°C 加热到约 650°C 足够的时间后，高岭土经历了强烈吸热脱水反应，导致转化成被称为偏高岭土的物质。通过酸溶解性测试可方便地确定偏高岭土状态，因为粘土中的氧化铝实际上完全溶于强的无机酸中。

煅烧破坏了含水高岭土的结晶度且使得高岭土基本上是无定形的。在约 700 到约 1200°C 范围内的温度下加热足够的时间之后产生煅烧。

商用的立式的和卧式的回转煅烧窑可用于制造偏高岭土、部分煅烧高岭土和/或煅烧高岭土。控制操作以避免在足够高的温度煅烧从而形成不想

要的多铝红柱石 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)。

参见图 1, 显示了高岭土处理方法学 10 的不同方面的高层次示意图。在操作 12 中, 使高岭土粗品除砂, 从高岭土粗品中除去相对大的颗粒。从高岭土粗品中除去相对大的颗粒之后, 操作 14 涉及到浮选以减少除砂过的高岭土中二氧化钛和/或氧化铁中至少一种的数量。任选地, 操作 13 涉及到低速离心, 由此将高岭土分离成两种不同的等级/流, 其中然后将精细物流送到浮选 14 并将粗糙物流送到混合 26。操作 16 涉及到臭氧化高岭土。在臭氧化之后, 操作 18 涉及到高速离心高岭土, 由此将高岭土分离成两种不同的等级/流。任选地使由操作 18 产生的粗糙物流进行操作 22 中的另外的低速离心, 进一步产生两种不同的等级/流。在操作 20 中, 使由操作 18 产生的精细物流进行精制以制造精细上光高岭土颜料。使来自操作 18 的粗糙物流和来自操作 22 的精细物流进行精制以制造粗糙工程高岭土颜料。使来自操作 22 的粗糙物流与其他材料进行混合 26。

参见图 2, 显示了高岭土处理方法学 30 的不同方面的更详细示意图。在操作 32 中, 使高岭土粗品除砂, 接下来通过涉及到浮选的操作 34 来减少除砂过的高岭土中二氧化钛和/或氧化铁中至少一种的数量。操作 36 涉及到臭氧化高岭土, 然后操作 38 涉及到高速离心高岭土, 由此将高岭土分离成两种不同的等级/流; 即粗糙物流和精细物流。任选地使由操作 38 产生的粗糙物流进行操作 40 中的另外的低速离心, 进一步产生另外的粗糙物流和另外的精细物流。

在操作 42 中, 使来自操作 38 的精细物流进行漂白、过滤、干燥和/或操作 42 中的混合, 以在操作 44 中制造精细上光高岭土颜料。使来自操作 38 的粗糙物流和来自操作 40 的精细物流进行漂白和过滤 (在操作 46 中)。漂白和过滤过的高岭土然后在操作 48 中进行干燥从而在操作 50 中制造粗糙工程高岭土颜料。

参见图 3, 显示描述了将高岭土粗品处理成两部分的系统 60。该系统包括一种或多种 62, 浮选系统 64, 臭氧化系统 66 和连结到测试器 70 的离

心系统 68 (高速和/或低速离心机) 以及控制器 72。除砂系统 62 通过从高岭土粗品中除去大沙砾来处理高岭土, 浮选系统 64 减少除砂过的高岭土中二氧化钛和氧化铁的数量, 臭氧化系统 66 臭氧化高岭土处理流中的物质, 且离心系统 68 将两种不同的高岭土流彼此分离。测试器 70 可以是测量与高岭土相关的至少一种参数 (如颗粒度分布、亮度、白度、粗糙度、水分含量%、特定化学物质如二氧化钛的含量%等) 或与除砂系统 62、浮选系统 64、臭氧化系统 66 和离心系统 68 中任一者相关的任何参数 (如与离心系统 68 相关的颗粒度和/或“g”力)。

当操作除砂系统 62、浮选系统 64、臭氧化系统 66 和离心系统 68 中任一者时, 测试器 70 检测被处理的高岭土。例如, 当操作除砂系统 62、浮选系统 64 或者臭氧化系统 66 时, 可提取并检测高岭土样品以确定参数, 如颗粒度分布。测试器 70 将由检测所产生的数据传送到控制器 72, 控制器被调整以接收来自测试器 70 的这种高岭土参数数据。或者, 测试器 70 可测量除砂系统 62、浮选系统 64、臭氧化系统 66 和离心系统 68 的参数, 并将与这些参数相关的数据传送到控制器。

控制器 72 分析这些数据, 并且基于这种分析, 将信号传送到除砂系统 62、浮选系统 64、臭氧化系统 66 和离心系统 68 中的任一者, 以便继续这种处理、修改这种处理或者停止这种处理。为了便于这种分析, 可将数据存储单元或者存储器 74 连接到控制器 72, 以便控制器 72 可将由测试器 70 传送的数据与存储的数据进行对比。控制器 72 可将信号传送到测试器 70 以便进行测试。其中控制器 72 可修改工艺的方式的例子包括增加或减少离心系统 68 中的“g”力, 升高或降低浮选系统 64 的温度, 增加或减少除砂系统 62、浮选系统 64、臭氧化系统 66 和/或离心系统 68 中的任一者所需的功/能量, 继续操作除砂系统 62、浮选系统 64、臭氧化系统 66 中的任何装置以得到某一理想的颗粒度分布等等。因此, 系统 60 可提供实时分析和实时反馈, 以便可实时修改高岭土的处理以立即适合当前的需要。

下面的实施例说明了本发明。在下面的实施例和在本说明书和权利要

求书的其它部分中，除非另外指明，否则所有的份数和百分比都是依据重量的，所有的温度都是摄氏温度的，且所有的压力都是在大气压力下或者接近大气压力。

实施例 1

表 1 显示了进行本发明方法的粗品的特性。

表 1

性能	数值
GE 亮度	82.6
表面积的最小值	20 m ² /g
% TiO ₂	1.81
% Fe ₂ O ₃	0.90
颗粒度，比下列更精细的质量%	
2 微米	82
0.3 微米	38

实施例 2

使实施例 1 的粗品进行脱砂、超细粒浮选、臭氧化和离心分离以得到精细物流和粗糙物流。进行浮选以便使 TiO₂ 含量降低到低于 0.7%。在目标为 18-22% <0.3 微米颗粒度的条件下进行离心（这导致了 74-78% <2 微米颗粒度）。进一步使粗糙物进行离心操作以便回收 90% <2 μm 的颗粒（这构成了制造粗糙的工程的颜料的基础）。在其中除去最粗糙的颗粒从而使流精细化的第二次离心操作之后的粗糙物、以及由第一次离心操作所得的精细物流的特性显示在表 2 中。

表 2

性能	粗糙物	精细物
GE 亮度	87.4	91.2
表面积 m ² /g	17.3	26.2
% TiO ₂	0.44	0.29
% Fe ₂ O ₃	0.86	0.89
颗粒度，比下列更精细的质量%		
2 微米	89	100
0.3 微米	28	71

实施例 3

利用硫酸使表 2 中的粗糙物流絮凝、漂白并过滤。用胶体 154 分散滤饼到 pH 为 6.0，喷雾干燥淤浆化到 70%固体，用 1.5#/t（基于高岭土的干重量 0.075%活性）的阳离子聚合物 Sharpefloc™ 26（表氯醇聚胺）处理，并添加另外的胶体 154（基于干高岭土 0.1%）以最优化分散。

下面的表 3 中提供了对比的粗糙产品（粗糙物 1）的特性及与粗糙工程高岭土颜料（比较物 1）的比较。商品粗糙的工程的颜料是通过除砂、分级、超细粒浮选、臭氧化、絮凝和喷雾干燥制造的。

表 3

性能	比较物 1	粗糙物 1
固体%	68.1	68
pH	6.7	6.4
Brookfield 粘度	278	614
Hercules 粘度	381/16	335/16
表面积 m ² /g	12.4	17.5
TAPPI 亮度%	90.7	90.5
颗粒度分布		
比下列更精细的质量%		
5 微米	99	99
2 微米	88	90
1 微米	71	76
0.3 微米	22	31
中值微米	0.58	0.48

根据常规的知识，窄颗粒度分布和低表面积（低于 14 m²/g）产生改进的遮盖（hiding）并由此产生改进的片状物亮度和不透明性。因此，在应用测试中并不希望粗糙物 1 提供与比较物 1 相同的性能。

在实验涂布机测试中评估两种颜料。利用流量计测定施涂（meter size press application）将涂布颜色施加到实验涂布机上的 LWC（轻质涂布）基本原料（base stock）并以超研光机研光（super-calendered）以得到具有比较物 1 颜料的目标 45 光泽。

涂布颜色配方是：

比较物 1 或粗糙物 1 (含水的高岭土)	89 份
Ansilex® 93 (煅烧的高岭土)	6 份
Albagloss S (沉淀的碳酸钙)	5 份
Dow Latex FC1060	每 100 份颜料 9 份
Penford 80 淀粉	每 100 份颜料 9 份
滑润剂-Sequaflow 565	每 100 份颜料 1 份
不溶粘料-Sequarez 755	每 100 份颜料 0.5 份
涂布颜色固体	59%
pH	8.5

利用流量计测定的施涂将涂布颜色施加到实验涂布机上的 LWC 基本原料并以超研光机研光以得到具有比较物 1 颜料的目标 45 光泽。表 4 描述了片状物的性能。

表 4

	比较物 1	粗糙物 1
涂布重量 (gsm)	12.8	12.7
片状物光泽(%)	45	46
TAPPI 亮度(%)	72.5	73.0
TAPPI 不透明性(%)	86.4	87
平滑度- Parker Print Surf		
软衬背, 10kgf/cm ² (微米)	2.1	1.9

由此, 令人惊奇地, 本发明的粗糙物 1 产品产生了比比比较物 1 更好的片状物性能, 这基于公认的工程产品的设计规则, 例如分层, 窄颗粒度分布和低表面积。粗糙物 1 产品是膨胀的, 但是不像比较物 1, 将阳离子聚合物添加到过滤产品或者高固体淤浆。此外, 粗糙物 1 的颗粒度分布更窄, 且比面积比比比较物 1 的更高。

实施例 4

按照实施例 2 和 3 的工序 (但不是相同的批次) 制备粗糙物 II 颜料并

在应用时与具有明显更低表面积且用相同剂量的 SF26 聚合物膨胀的分层颜料（比较物 2）对比——可将 1.5#/t（基于干燥粘土的重量）的聚合物添加到分层产品或者高固体淤浆中而不对应用性能具有负面影响。比较物 II 是通过形成脱凝絮化的含水悬浮液、重力沉降分离、漂白、过滤、分层然后喷雾干燥高岭土而制备得到的。希望比较物 II 的分层和稍微更粗糙的颗粒度改进轮转凹版可印刷性。下面的表 5 中显示了比较物 II 和粗糙物 II 颜料的物理性能。

表 5

性能	比较物 II	粗糙物 II
固体%	66.8	67.2
pH	6.3	6.3
Brookfield 粘度	220	344
Hercules 粘度	411/16	513/16
表面积 m ² /g	12.2	16.5
TAPPI 亮度%	90.0	90.2
颗粒度分布， 比下列更精细的质量%		
5 微米	98	99
2 微米	85	91
1 微米	65	79
0.3 微米	19	27
中值（微米）	0.67	0.49

涂布颜色配方是：

比较物 II 或粗糙物 II (含水的高岭土)	90 份
Ansilex® 93	10 份
Gen Flo 5190 粘合剂	每 100 份颜料 6 份
Sunkote 455	每 100 份颜料 0.80 份
Alcogum L29	每 100 份颜料 0.76 份
涂布颜色固体	59%
pH	8.5

将涂布颜色施加到 CLC 上的 LWC 轮转凹版基本原料并以实验研光机研光以得到具有比较物 II 颜料的目标 50-55 光泽。表 6 中显示了片和印刷光学性能。

表 6

	比较物 II	粗糙物 II
涂布重量 (gsm)	7.5	7.5
片状物光泽(%)	53	57
TAPPI 亮度(%)	73.7	73.5
TAPPI 不透明性(%)	84.6	84.3
平滑度- Parker Print Surf		
软衬背, 10kgf/cm ² (微米)	0.83	0.76
Heliotest (mm) 压力-35 kgf		
衬背-硬	52	55

当与对比颜料相比时, 正如由 Helio 测试所测定的, 在可比较的轮转凹版可印刷性时本发明的颜料产生了更高的光泽、片状物亮度和不透明性。

实施例 5

在实验涂布机测试中测试实施例 3 的颜料。应用是 MWC (中重涂布的) 平版印刷, 45# #4 等级的纸。

涂布颜色配方是:

比较物 II 或粗糙物 II (含水的高岭土)	66 份
研磨碳酸钙- Hydrocarb 90	25 份
TiO ₂ -Dupont Vantage	9 份
Dow 692A 粘合剂	每 100 份颜料 9 份
Penford PG280 淀粉	每 100 份颜料 7 份
交联剂- Berset 2720	每 100 份颜料 0.5 份
Devflo50	每 100 份颜料 1 份
涂布颜色固体	59%
pH	8.5

以 1100 m/min 将涂布颜色施加到实验涂布机上的 MWC 基本原料并以超研光以得到具有比较物 II 颜料的目标光泽。下面是片状物和印刷的光学性能 (表 7)。

表 7

	比较物 II	粗糙物 II
涂布重量(gsm)	22.0	22.3
片状物光泽(%)	60	66
TAPPI 亮度(%)	82.4	82.2
TAPPI 不透明性(%)	91	91.4
平滑度- Parker Print Surf		
软衬背, 10kgf/cm ² (微米)	1.07	0.98
Prufbau 印刷光泽, %	73	76

当与对比产品相比较时, 本发明的颜料在片状物和印刷光学性能方面提供了令人惊奇的结果。

实施例 6

利用硫酸对根据实施例 2 的工艺制备的细粒进行絮凝, 漂白、过滤、再分散和喷雾干燥。将喷雾干燥过的产品淤浆化到 70% 固体。将该颜料标

注为精细物 I。表 8 显示了该产品的物理性能以及与商品精细上光颜料(商品 I, 来自 Engelhard Corporation 的 Miragloss™ 91) 的比较。

表 8

性能	商品 I	精细物 1
固体%	70	70
pH	6.8	7.1
Brookfield 粘度	440	850
Hercules 粘度, 达因/4400rpm	5.2	2520 rpm/64 达因
表面积 m ² /g	22.5	26
TAPPI 亮度%	91.3	91.7
颗粒度分布		
比下列更精细的质量%		
2 微米	99	99
1 微米	96	98
0.5 微米	88	92
0.3 微米	66	72

与商品颜料相比, 精细物 I 样品显示了更高的低剪切粘度和显著更差的高剪切粘度。精细物 I 颜料中更高的精细物含量和表面积显示了为什么 Brookfield 粘度比商品颜料更高。然而, 基于精细物 I 样品的更宽的颗粒度分布曲线, 期望更好的高剪切粘度, 因为填充效率 (packing efficiency) 应该比商品 I 颜料更好。然而, Sedigraph 设备测量了等效的斯托克斯直径, 因此有可能商品 I 中的颗粒具有与精细物 I 中颗粒不同的形态 (例如, 更低的长径比) 以便得到改进的粘度。当精细物 I 样品以 40% 的水平与商品 I 样品混合时, 令人惊奇地, 如下面的表 9 所示, 高剪切粘度类似于商品 I 样品。精细物 I/商品 I 的 40/60 与 0/100 之间的混合物类似于商品 I 的物理性能。高于 40% 的精细物 I, 产品的高剪切粘度趋于增加, 使得不会典型地符合最大值 7 达因/4400 rpm 的规格。

表 9

性能	60/40 混合比的商品 1/精细物 1
固体%	70
pH	7
Brookfield 粘度	610
Hercules 粘度, 达因/4400rpm	7
表面积 m ² /g	23
TAPPI 亮度, %	91.1
颗粒度分布, 比下列更精细的质量%	
2 微米	99
1 微米	96
0.5 微米	89
0.3 微米	68

由此, 混合通过不同方法处理的、高岭土形态或者长径比可能不同的两种产品(或者适当的处理中的流)产生了一种类似于所需的一种产品的产品。这样做, 所需产品的成本可显著降低, 因为初始原料(由该初始原料来加工其它精细产品)成本更低且作为副产品而产生的粗糙颗粒作为粗糙的工程颗粒度产品是有用的。

实施例 7

用具有与精细物不同形态的产品(商品 IV—特级亮度#2 粘土, Ultracote™ 90)与精细物 I 混合。表 10 中显示了每种产品与混合物的特性。对本发明的混合颜料而言, 产品的物理性能类似于具有更好颜料亮度 Miragloss™ OP (商品 V),

表 10

性能	精细物 I	商品 IV	精细物 II/ 商品 IV (70/30)	商品 V
固体, %	70	70	70	70
pH	7.6	6.3	6.3	6.7
Brookfield 粘度	900	300	478	275
表面积 m ² /g	25	15	22	21
TAPPI 亮度%	92.3	90.0	91.0	90.5
颗粒度分布 比下列更精细的 质量%				
2 微米	98	79	94	95
1 微米	98	67	89	90
0.5 微米	91	49	80	75
0.3 微米	71	31	60	59
Herc 粘度, 达因/4400 rpm	3640/64 (2 达因/ 1100 rpm)	* (7 达因/ 1100 rpm)	18	14

基于在 1100 rpm 的高剪切粘度测定, 预料混合的颜料比精细物 I 更差。

尽管已经联系某些实施方式解释了本发明, 然而应该理解在读了说明书之后其各种修改对本领域技术人员都是明显的。因此应该理解本文中公开的本发明意在覆盖落在所附权利要求范围内的这种修改。

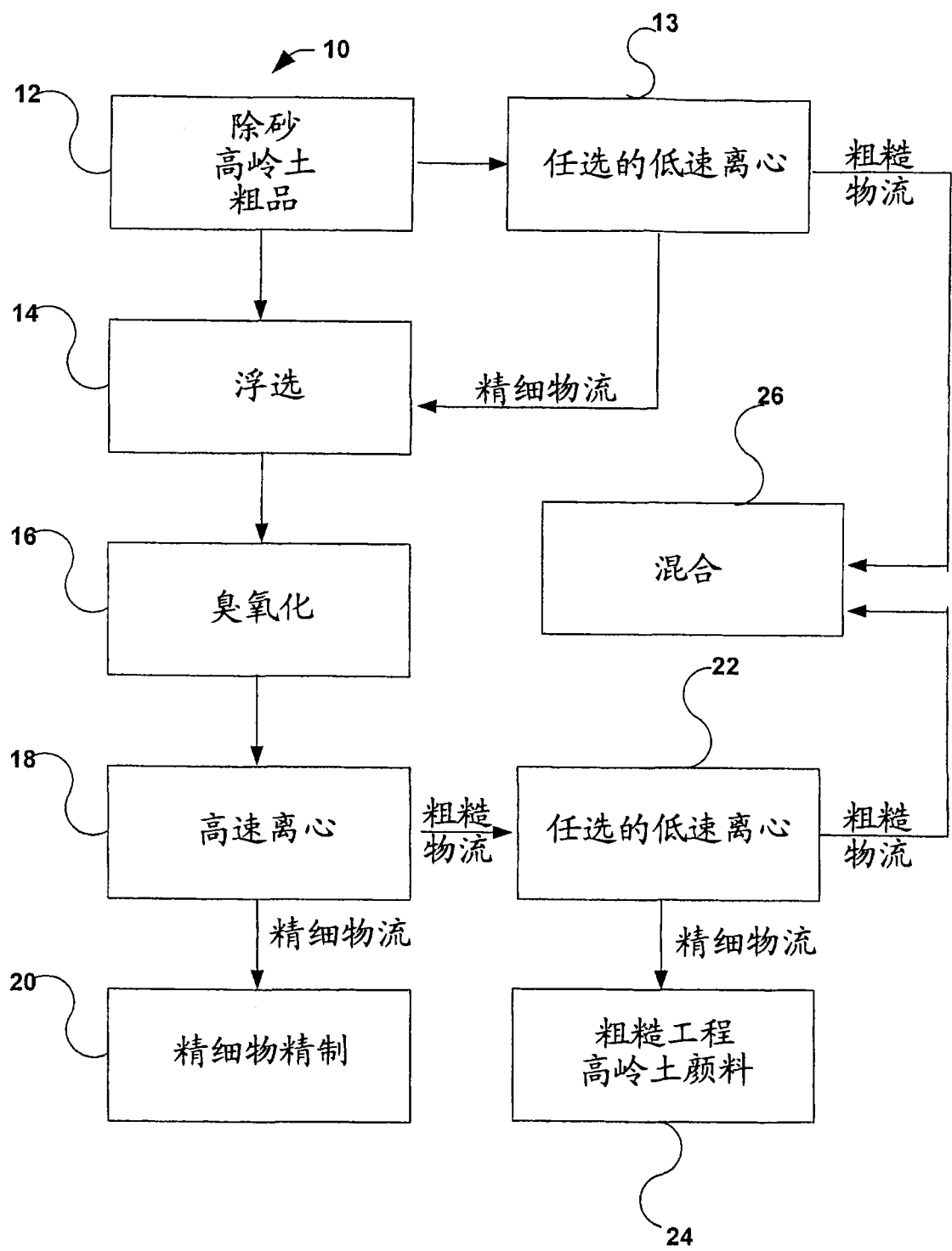


图 1

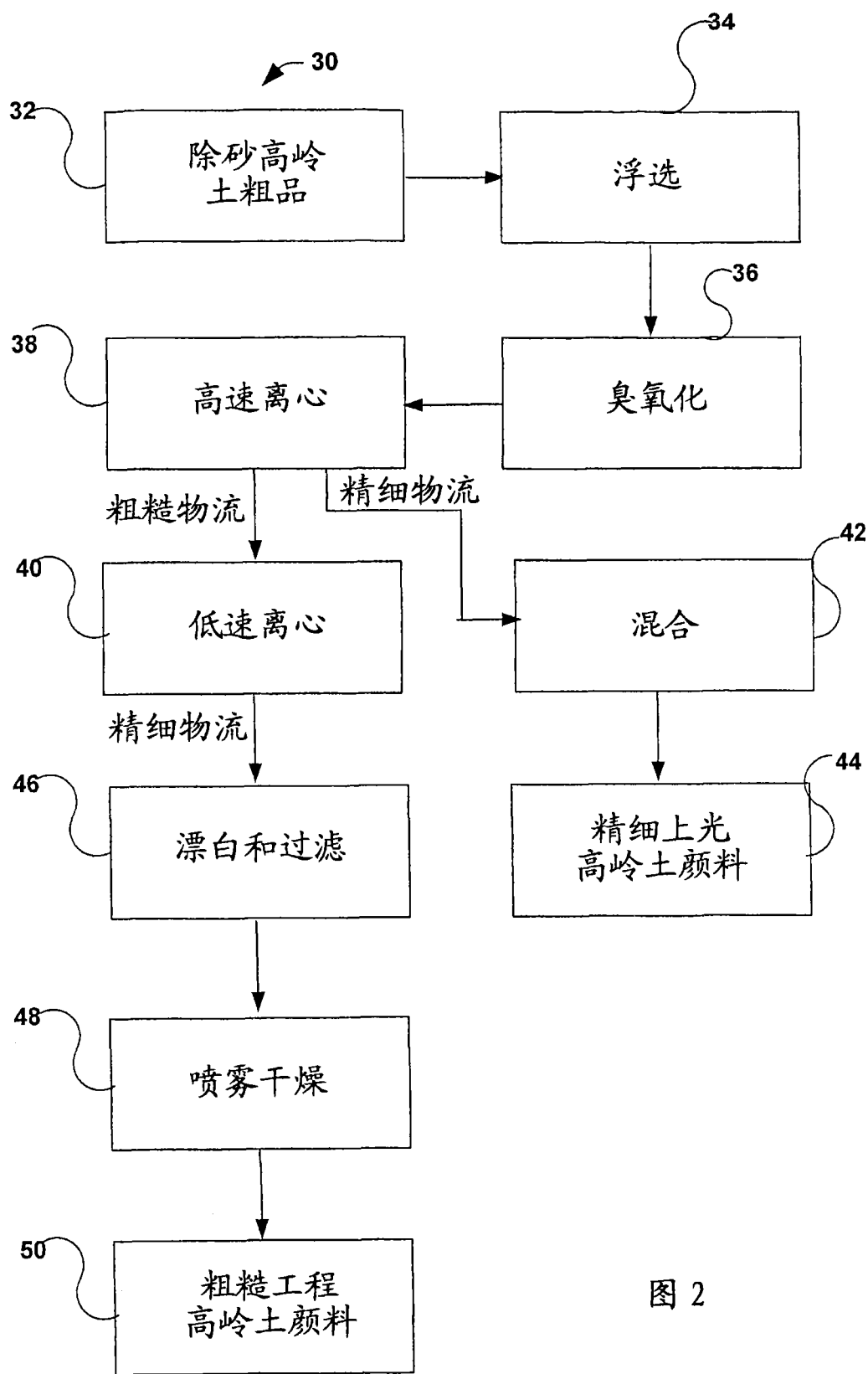


图 2

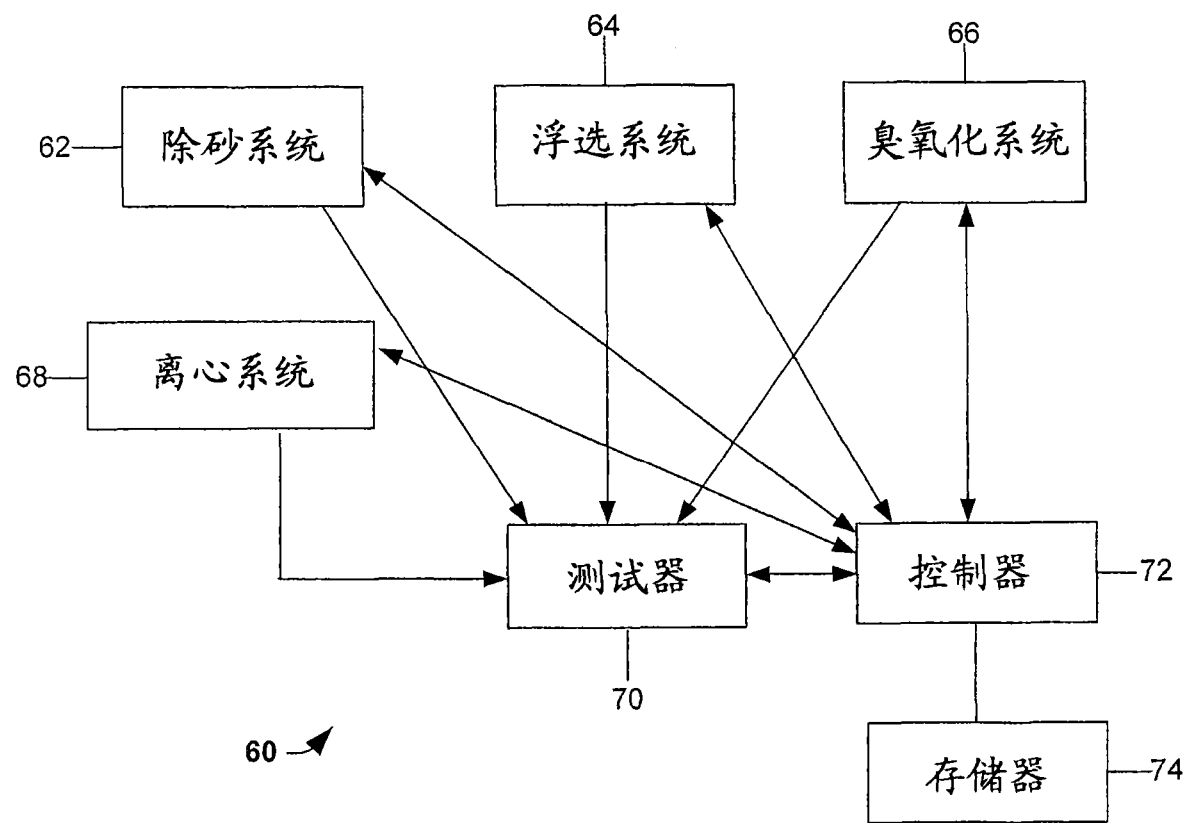


图 3