



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108706600 A

(43)申请公布日 2018.10.26

(21)申请号 201810635478.X

(22)申请日 2018.06.20

(71)申请人 江苏海明斯新材料科技有限公司
地址 223900 江苏省宿迁市泗洪县常泗工
业园尚湖路8号

(72)发明人 张天志 张天毅

(74)专利代理机构 淮安市科文知识产权事务所
32223

代理人 李锋

(51) Int. Cl.

C01B 33/26(2006.01)

B82Y 30/00(2011.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种水性流变助剂用纳米硅酸镁铝的固相
合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种水性流变助剂用纳米硅酸镁铝的固相合成方法,其特征在于,以水玻璃、铝盐、镁盐等廉价化工原料为起始反应原料,首先在碱性条件下生成前驱体凝胶,然后进行焙烧处理,即制得增稠性能优异的纳米硅酸镁铝,其可作为水性流变助剂广泛用于化妆品、医药、食品等水性体系行业中。

1. 一种水性流变助剂用纳米硅酸镁铝的固相合成方法,其特征在于:由下列质量份数的原料组分按照如下步骤制备:

(1) 首先将5~10份稀土物质加到500份纯水中并充分搅拌,然后加入100~200份水玻璃,再缓慢滴入10~30份质量分数为1~5%的氢氧化钠溶液,控制滴加时间为10~30min;

(2) 其次将1~5份可溶性三价铁盐和100~200份可溶性铝盐加到500份纯水中并充分搅拌,再缓慢滴入10~30份质量分数为1~5%的氢氧化钠溶液,控制滴加时间为10~30min;

(3) 接着将步骤(1)溶液和步骤(2)溶液混合并升温至30~50℃,再加入5~10份可溶性镁盐和0.5~1.5份可溶性锌盐,并继续保温搅拌10~30min;然后将反应体系在150~200℃下焙烧1~3h,最后降至室温出料,即制得纳米硅酸镁铝。

2. 如权利要求1所述的一种水性流变助剂用纳米硅酸镁铝的固相合成方法,其特征在于:所述的稀土物质为 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 SrSO_4 中的一种或几种任意组合。

3. 如权利要求1所述的一种水性流变助剂用纳米硅酸镁铝的固相合成方法,其特征在于:所述的水玻璃的模数为3.0~3.3。

4. 如权利要求1所述的一种水性流变助剂用纳米硅酸镁铝的固相合成方法,其特征在于:所述的可溶性三价铁盐为硫酸铁、硝酸铁、硫酸铁铵中的一种或几种任意组合。

5. 如权利要求1所述的一种水性流变助剂用纳米硅酸镁铝的固相合成方法,其特征在于:所述的可溶性铝盐为硫酸铝、硝酸铝中的一种或两种任意组合。

6. 如权利要求1所述的一种水性流变助剂用纳米硅酸镁铝的固相合成方法,其特征在于:所述的可溶性镁盐为硫酸镁、硝酸镁中的一种或两种任意组合。

7. 如权利要求1所述的一种水性流变助剂用纳米硅酸镁铝的固相合成方法,其特征在于:所述的可溶性锌盐为硫酸锌、硝酸锌中的一种或两种任意组合。

一种水性流变助剂用纳米硅酸镁铝的固相合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及蒙皂石族矿物合成领域,具体涉及一种高触变性、高增稠能力、高粘度的纳米硅酸镁铝的固相合成方法。

[0002]

背景技术

[0003] 膨润土(Bentonite)是一种以蒙脱石(Montmorillonite)为主要矿物成分的非金属矿产,而蒙脱石的学名叫作硅酸镁铝。尽管自然界中膨润土资源非常丰富,但由于伴生非粘土类矿物极多(主要有石英、白长石、方解石等),所以以现有提取精炼技术所提炼得到的高纯度蒙脱石精矿仍旧不是纯净的硅酸镁铝,而是硅酸镁铝和少量杂质的混合物。实际上,由于成矿地质条件的差异(比如说矿山熟化过程中,不同位置矿体接触到成分不同的热蚀液),高纯度蒙脱石精矿中有相当一部分硅酸镁铝没有完全成熟矿化,性质介于可膨胀性粘土和非粘土杂质之间。

[0004] 因此,从膨润土矿中提取得到的硅酸镁铝不仅批次不均一,不同矿源的硅酸镁铝的性能差异极大,而且其水化性能普遍不理想,一般在水中膨胀后仅能超过原体积十几倍,其层状片晶结构难以充分剥片,导致无法充分形成“卡片房子”式凝胶结构,从而从根本上严重影响了硅酸镁铝的增稠能力,致使其在化妆品、洗涤剂、涂料、食品等行业的应用受到了较大阻碍。

[0005] 为了获取批次均一稳定的高纯度硅酸镁铝,目前只有通过人工合成的方法。美国Elementis Specialties、美国ACMOL、德国Süd-Chemie AG等国外公司通过高温水热合成的方法制备硅酸镁铝。但是这几家国外公司的人工合成方法存在不少致命缺陷:不仅生产工艺复杂,生产效率低,而且洗涤工艺需要消耗大量水资源,特别是生产安全风险大(因为水热温度高)。因此,如何能够安全、高效生产高增稠能力硅酸镁铝是当前国内外相关行业亟需克服的关键技术难题。

[0006]

发明内容

[0007] 本发明的目的在于克服上述现有技术的缺陷,提供一种高效、安全的高增稠能力硅酸镁铝的合成方法。该合成方法以水玻璃、铝盐、镁盐等廉价化工原料为反应物,通过高温固相工艺,生产得到触变性强、粘度大、增稠性能优异的纳米硅酸镁铝。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

一种水性流变助剂用纳米硅酸镁铝的固相合成方法,其特征在于:由下列质量份数的原料组分按照如下步骤制备:

(1) 首先将5~10份稀土物质加到500份纯水中并充分搅拌,然后加入100~200份水玻璃,再缓慢滴入10~30份质量分数为1~5%的氢氧化钠溶液,控制滴加时间为10~30min;

(2) 其次将1~5份可溶性三价铁盐和100~200份可溶性铝盐加到500份纯水中并充分搅

拌,再缓慢滴入10~30份质量分数为1~5%的氢氧化钠溶液,控制滴加时间为10~30min;

(3)接着将步骤(1)溶液和步骤(2)溶液混合并升温至30~50℃,再加入5~10份可溶性镁盐和0.5~1.5份可溶性锌盐,并继续保温搅拌10~30min;然后将反应体系在150~200℃下焙烧1~3h,最后降至室温出料,即制得纳米硅酸镁铝。

[0009] 本发明中,所述的稀土物质为 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 SrSO_4 中的一种或几种任意组合;所述的水玻璃的模数为3.0~3.3。在碱性条件下, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 等稀土物质参与水玻璃生成 SiO_2 凝胶的过程。在最后高温固相焙烧过程中, Ce^{3+} 等稀土离子取代部分 Si^{4+} ,引导Si-O四面体的形成。在本发明技术方案中,稀土物质是关键核心原料。如果没有 Ce^{3+} 等稀土离子, SiO_2 凝胶最终只能生成无定性凝胶,无法形成Si-O四面体。所生成的稀土离子/Si-O四面体是生成的层状结构的模板,是关键核心的步骤。只有在这个模板上,Al-O八面体才逐步堆积、成形,才能在高温固相反应过程中形成层状结构。

[0010] 本发明中,所述的可溶性三价铁盐为硫酸铁、硝酸铁、硫酸铁铵中的一种或几种任意组合;所述的可溶性铝盐为硫酸铝、硝酸铝中的一种或两种任意组合。可溶性三价铁盐中的 Fe^{3+} 和可溶性铝盐 Al^{3+} 共沉淀,在碱性条件下逐步形成 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 共凝胶,再在固相高温阶段逐步生成Fe/Al-O八面体。在本发明技术方案中, Fe^{3+} 的存在至关重要;如果没有 Fe^{3+} ,固相高温反应过程中只能生成 Al_2O_3 ,而无法形成Al-O八面体结构。

[0011] 本发明中,所述的可溶性镁盐为硫酸镁、硝酸镁中的一种或两种任意组合;所述的可溶性锌盐为硫酸锌、硝酸锌中的一种或两种任意组合。可溶性镁盐中 Mg^{2+} 和可溶性锌盐中 Zn^{2+} 共同进入Fe/Al-O八面体中取代部分Al和Fe,从而形成强缺电子结构。在本发明技术方案中, Zn^{2+} 的存在也是至关重要;如果反应体系中不存在 Zn^{2+} ,只使用可溶性镁盐,仅仅单独存在的 Mg^{2+} 无法取代八面体中的Al和Fe。

[0012] 在高温固相反应前,反应体系温度控制为30~50℃,步骤(1)溶液、步骤(2)溶液、可溶性锌盐以及可溶性镁盐混合反应得到前驱体凝胶。如果低于30℃,反应前驱体凝胶结构不成熟,固相反应过程层状结构没有完全老化;如果高于50℃,前驱体凝胶结构不稳定。高温焙烧时,控制温度为150~200℃。温度低于150℃,层状结构不成熟;温度高于200℃,只能生成非层状的无定性纳米结构。

[0013] 不同于常规硅酸镁铝(上下两层是Si-O四面体,中间所夹的Al-O八面体中部分 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 所取代),本发明所制备的硅酸镁铝结构中,一方面Si-O四面体中部分 Si^{4+} 被 Ce^{3+} 等稀土离子所取代;另一方面,Al-O八面体中部分Al被 Fe^{3+} 、 Zn^{2+} 以及 Mg^{2+} 所取代。这两方面的取代造就硅酸镁铝了比原矿更强的电负性结构,因此其增稠能力和触变性远比原矿优异。与现有技术相比,本发明的有益效果是:

(1)所制备的硅酸镁铝不仅产品纯度高,批次稳定均一,而且触变性强,粘度大,增稠能力高,能够广泛用作化妆品、洗涤剂、食品、药品、涂料等水性体系的流变助剂;

(2)本发明技术摒弃高温水热反应工艺,即反应过程不存在高温高压风险,从而彻底提高了操作安全。

[0014] (3)本发明技术方案不需要过滤和洗涤,无废污水排放,节约了大量的水资源,极大地减轻了当前国内环保压力。

[0015]

具体实施方式

[0016] 下面结合具体实施例子对本发明作进一步详细说明。

[0017] 实施例1

一种水性流变助剂用纳米硅酸镁铝由下列质量份数的原料组分按照如下步骤制备：

(1) 首先将5份 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 加到500份纯水中并充分搅拌,然后加入100份水玻璃(模数为3.0),再缓慢滴入10份质量分数为1%的氢氧化钠溶液,控制滴加时间为10min;

(2) 其次将1份硫酸铁和100份硫酸铝加到500份纯水中并充分搅拌,再缓慢滴入10份质量分数为1%的氢氧化钠溶液,控制滴加时间为10min;

(3) 接着将步骤(1)溶液和步骤(2)溶液混合并升温至 30°C ,再加入5份硫酸镁和0.5份硝酸锌,并继续保温搅拌10min;然后将反应体系在 150°C 下焙烧1h,最后降至室温出料,即制得纳米硅酸镁铝a。

[0018]

实施例2

一种水性流变助剂用纳米硅酸镁铝由下列质量份数的原料组分按照如下步骤制备：

(1) 首先将5份 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 和5份 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 加到500份纯水中并充分搅拌,然后加入200份水玻璃(模数为3.3),再缓慢滴入30份质量分数为5%的氢氧化钠溶液,控制滴加时间为30min;

(2) 其次将2份硝酸铁、3份硫酸铁铵、100份硝酸铝、100份硫酸铝加到500份纯水中并充分搅拌,再缓慢滴入30份质量分数为5%的氢氧化钠溶液,控制滴加时间为30min;

(3) 接着将步骤(1)溶液和步骤(2)溶液混合并升温至 50°C ,再加入5份硫酸镁、5份硝酸镁、0.5份硫酸锌、1份硝酸锌,并继续保温搅拌30min;然后将反应体系在 200°C 下焙烧3h,最后降至室温出料,即制得纳米硅酸镁铝b。

[0019]

实施例3

一种水性流变助剂用纳米硅酸镁铝由下列质量份数的原料组分按照如下步骤制备：

(1) 首先将3份 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、3份 $\text{Dy}_2(\text{SO}_4)_3$ 、3份 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 加到500份纯水中并充分搅拌,然后加入150份水玻璃(模数为3.1),再缓慢滴入15份质量分数为2%的氢氧化钠溶液,控制滴加时间为20min;

(2) 其次将1份硫酸铁、1份硝酸铁、1份硫酸铁铵、60份硫酸铝、70份硝酸铝加到500份纯水中并充分搅拌,再缓慢滴入20份质量分数为3%的氢氧化钠溶液,控制滴加时间为15min;

(3) 接着将步骤(1)溶液和步骤(2)溶液混合并升温至 40°C ,再加入3份硫酸镁、3份硝酸镁、0.5份硫酸锌、0.5份硝酸锌,并继续保温搅拌20min;然后将反应体系在 170°C 下焙烧2h,最后降至室温出料,即制得纳米硅酸镁铝c。

[0020]

实施例4

一种水性流变助剂用纳米硅酸镁铝由下列质量份数的原料组分按照如下步骤制备：

(1) 首先将1.5份 $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ 、1.5份 $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ 、1份 $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、2份 SrSO_4 加到500份纯水中并

充分搅拌,然后加入170份水玻璃(模数为3.2),再缓慢滴入25份质量分数为4%的氢氧化钠溶液,控制滴加时间为25min;

(2) 其次将2份硫酸铁、1份硝酸铁、1.5份硫酸铁铵、75份硫酸铝、85份硝酸铝加到500份纯水中并充分搅拌,再缓慢滴入15份质量分数为2%的氢氧化钠溶液,控制滴加时间为20min;

(3) 接着将步骤(1)溶液和步骤(2)溶液混合并升温至35℃,再加入4份硫酸镁、4份硝酸镁、0.5份硫酸锌、0.7份硝酸锌,并继续保温搅拌25min;然后将反应体系在190℃下焙烧2.5h,最后降至室温出料,即制得纳米硅酸镁铝d。

[0021]

将所制备的纳米硅酸镁铝a~d及国外进口产品(Bentone MH,美国Elementis Specialties;Bengel-35,美国ACMOL;Optgel-1,德国Süd-Chemie AG)用去离子水配成固含量为5%的溶液,3000rpm下高速搅拌30min后静置1h,然后进行相关测试,结果如下表所示。

[0022] 表对比测试数据

样品	塑性粘度 (cP)	触变值	屈服值 (dynes·cm ⁻²)
a	122	6.0	23
b	114	6.5	20
c	116	6.3	21
d	125	6.4	24
Bentone MH	38	2.7	16
Bengel-35	50	2.1	19
Optgel-1	39	1.9	12

由对比测试数据可知,采取本发明技术方案制备的硅酸镁铝在水中的粘度高,触变性强,增稠能力优异,性能指标远超国外进口的同类商品。因此,由本发明技术方案所制备的硅酸镁铝能够作为优异的水性流变助剂直接广泛应用于化妆品、涂料、医药、食品等行业中。

[0023] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。