



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102161841 A

(43) 申请公布日 2011.08.24

(21) 申请号 201110050853.2

(22) 申请日 2011.03.03

(71) 申请人 淄博嘉泽纳米材料有限公司

地址 255088 山东省淄博市高新区工业路
168 号淄博嘉泽纳米材料有限公司

(72) 发明人 姜从江 李常林 赵婷婷 郭安慧
陈祥芝 朱孝川

(74) 专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有
限公司 37212

代理人 马俊荣

(51) Int. Cl.

C09C 1/02 (2006.01)

C09C 3/08 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

具有低粘度和高触变性能纳米碳酸钙的制备
方法

(57) 摘要

本发明涉及一种纳米碳酸钙的制备方法,具体涉及一种具有低粘度和高触变性能纳米碳酸钙的制备方法,首先将优选石灰石煅烧、纯化、消化,然后在反应器中控制碳化得到纳米碳酸钙原浆,然后利用脂肪酸或脂肪酸衍生物和偶联剂采用实用的控制工艺对原浆进行复合表面改性处理,最后进行脱水、干燥、粉碎和分级。本发明的优点在于所采用的方法合理可靠,产品质量稳定,有利于生产连续操作,降低成本。所生产的产品同时具有低粘度和高触变,良好的体系相容性和贮存稳定性,适用于聚氨酯体系、环氧体系、丙烯酸体系、氨基树脂密封胶等聚合物体系中。

1. 一种具有低粘度和高触变性能纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 将碳酸钙在 800-1200℃煅烧后的产物经过纯化、消化、陈化后,加水配制重量分数为 5-20%的氢氧化钙浆料,在加入晶核控制剂后,晶核控制剂的添加量为氢氧化钙浆料中氢氧化钙重量的 0.1-2.0%,通入二氧化碳体积分数为 5-50%的二氧化碳和空气的混合气,在 5-40℃碳化合成纳米碳酸钙浆料,碳化终点浆料的 PH 值在 6.5-7.0;

(2) 加水将纳米碳酸钙浆料的浓度调节到 8-15%,加热至 70-90℃,加入脂肪酸与偶联剂的混合物或脂肪酸衍生物与偶联剂的混合物进行表面活化处理,脂肪酸或脂肪酸衍生物用量为纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 0-5%,偶联剂用量为纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 1-5%,混合物的总用量为纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 1.5-5%,改性时间为 0.5-3h;

(3) 将改性好的浆料进行过滤、干燥、粉碎。

2. 根据权利要求 1 所述的具有低粘度和高触变性能纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于晶核控制剂为蔗糖、甜菜糖、麦芽糖或焦磷酸盐中的一种。

3. 根据权利要求 1 所述的具有低粘度和高触变性能纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于碳化合成采用鼓泡法、超重力法或者膜分散法中的一种。

4. 根据权利要求 1 所述的具有低粘度和高触变性能纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于脂肪酸的碳链长度为 10-25 个碳原子,优选为 12-20 个碳原子链长;脂肪酸衍生物可含有羧基、巯基、氨基、羟基或磺酸基中的一种或几种,也可为脂肪酸酯类,脂肪酸基碳链长度为 12-24 个碳原子。

5. 根据权利要求 1 所述的具有低粘度和高触变性能纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于偶联剂为硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、硼酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂或铝锆偶联剂中的一种。

6. 根据权利要求 3 所述的具有低粘度和高触变性能纳米碳酸钙的制备方法,其特征在于碳化合成优选为膜分散法。

具有低粘度和高触变性能纳米碳酸钙的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米碳酸钙的制备方法,具体涉及一种具有低粘度和高触变性能纳米碳酸钙的制备方法。

背景技术

[0002] 纳米碳酸钙是指粒径小于 100nm 的超细碳酸钙粉体,而活性纳米碳酸钙是指纳米碳酸钙经表面有机处理后由亲水性变为亲油性的化工产品,该类产品在有机或高分子基体中具有良好的相容性和分散性,被广泛应用于塑料、橡胶及胶粘剂等领域。活性纳米碳酸钙用于胶粘剂和密封胶中不仅有很好的补强作用,还可以起到调节产品的流变学性能,解决普通碳酸钙引起的体系易流淌、挤出性差、强度低等缺陷,大量代替价格昂贵的气相白炭黑,具有较高的实用价值。

[0003] 改性剂的选择对活性纳米碳酸钙的性能有重要影响。目前,活性纳米碳酸钙常用的改性剂包括脂肪酸、树脂酸及表面活性剂,然而单独用脂肪酸改性时,往往导致应用胶粘剂体系触变性能差,体系黏度高,影响使用效果。树脂酸等的应用又会降低胶粘剂体系的贮存稳定性。采用不饱和脂肪酸盐复合改性,虽然使产品具有良好的触变性能,但不饱和双键容易被空气氧化,影响产品在胶中的应用性能。总之,现有活性纳米碳酸钙产品仍存在黏度高、触变性小、工艺复杂等缺点,综合性能不理想。例如专利 CN1792803A、CN101475759A 等,制得的纳米碳酸钙一般为高粘高触或者高粘中等触变产品,还没有涉及到低粘度高触变的纳米碳酸钙产品的制备方法。

发明内容

[0004] 本发明的目的是针对现有活性纳米碳酸钙在胶粘剂和密封胶体系应用中出现的分散性差、触变小、黏度高缺点,提供一种具有低粘度和高触变性能纳米碳酸钙的制备方法。

[0005] 本发明所述的具有低粘度和高触变性能纳米碳酸钙的制备方法,包括以下步骤:

[0006] (1) 将碳酸钙在 800-1200℃煅烧后的产物经过纯化、消化、陈化后,其中消化温度为 70-90℃,陈化时间为 1-48h,加水配制重量分数为 5-20%的氢氧化钙浆料,在加入晶核控制剂后,晶核控制剂的添加量为氢氧化钙浆料中氢氧化钙重量的 0.1-2.0%,通入二氧化碳体积分数为 5-50%的二氧化碳和空气的混合气,在 5-40℃碳化合成纳米碳酸钙浆料,碳化终点浆料的 PH 值在 6.5-7.0,选取每 100ml 浆料 3 小时表观沉降体积在 85-99ml 的纳米碳酸钙浆料。

[0007] (2) 加水将纳米碳酸钙浆料的浓度调节到 8-15%,加热至 70-90℃,加入脂肪酸与偶联剂的混合物或脂肪酸衍生物与偶联剂的混合物进行表面活化处理,脂肪酸或脂肪酸衍生物用量为纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 0-5%,偶联剂用量为纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 1-5%,混合物的总用量为纳米碳酸钙浆料中纳米碳酸钙重量的 1.5-5%,搅拌速度为 500-2000 转/分,乳化速度为 1000-3000 转/分,改性时间为 0.5-3h。

[0008] (3) 将改性好的浆料进行过滤、干燥、粉碎。

[0009] 其中,所述的晶核控制剂为蔗糖、甜菜糖、麦芽糖或焦磷酸盐中的一种。

[0010] 所述的碳化合成的方法为鼓泡法、超重力法或者膜分散法中的一种,优选为膜分散法。

[0011] 所述的脂肪酸的碳链长度为 10-25 个碳原子,优选为 12-20 个碳原子链长,如月桂酸、软脂酸、硬脂酸;脂肪酸衍生物可含有羧基、巯基、氨基、羟基或磺酸基中的一种或几种,也可为脂肪酸酯类,脂肪酸基碳链长度优选为 16-20 个碳原子。添加前,脂肪酸或脂肪酸衍生物预先溶于少量水或用计量的氢氧化钠皂化后备用。

[0012] 所述的偶联剂为硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、硼酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂或铝锆偶联剂中的一种。

[0013] 本发明的优点在于所采用的方法合理可靠,产品质量稳定,有利于生产连续操作,降低成本。所生产的产品同时具有较大的触变性、低的粘度,良好的体系相容性和贮存稳定性,适用于聚氨酯体系、环氧体系、丙烯酸体系、氨基树脂密封胶等聚合物体系中。通过简单调整几种复配改性剂的加入比例在一定范围内能够控制产品的黏度和触变性能,由此可以衍生出不同流变性能的一系列产品。

具体实施方式

[0014] 以下结合实施例对本发明做进一步说明。

[0015] 实施例 1:

[0016] 将碳酸钙矿石清洗后在 1000℃煅烧,产物经过纯化、消化、陈化后,加水配制得重量分数为 10%的氢氧化钙浆料,转移至膜分散碳化反应器内,加入相对氢氧化钙悬浊液中氢氧化钙重量的 0.5%的蔗糖。通入二氧化碳体积分数为 30%的二氧化碳与空气的混合气在 17℃采用超重力法进行碳化合成,当 pH 降至 6.8,继续通气 10 分钟,获得纳米碳酸钙浆料,选取每 100ml 三小时表观沉降体积为 85-99ml 的纳米碳酸钙浆料。加水调节纳米碳酸钙浆料重量分数至 10%,取 1000g 纳米碳酸钙浆料,升温至 80℃搅拌 10 分钟。称取 3g 的羧基硬脂酸,和 0.35g 烧碱在 80℃下皂化得到 5%的皂化液。称取 2g 钛酸酯偶联剂,加入少量水,80℃下搅拌溶解。将皂化液和钛酸酯偶联剂加入纳米碳酸钙浆料中,反应继续搅拌 1 小时,过滤后烘干粉碎,制成本发明产品。

[0017] 实施例 2:

[0018] 将碳酸钙矿石清洗后在 1000℃煅烧,产物经过纯化、消化、陈化后,加水配制得重量分数为 10%的氢氧化钙浆料,转移至膜分散碳化反应器内,加入相对氢氧化钙悬浊液中氢氧化钙重量的 0.5%的甜菜糖。通入二氧化碳体积分数为 30%的二氧化碳与空气的混合气在 17℃采用膜分散法进行碳化合成,当 pH 降至 6.8,继续通气 10 分钟,获得纳米碳酸钙浆料,选取每 100ml 三小时表观沉降体积为 85-99ml 的纳米碳酸钙浆料。加水调节纳米碳酸钙浆料重量分数至 10%,取 1000g 纳米碳酸钙浆料,升温至 80℃搅拌 10 分钟。称取 1.5g 的羟基硬脂酸,和 0.18g 烧碱在 80℃下皂化得到 5%的皂化液。称取 3g 钛酸酯偶联剂,加入少量水,80℃下搅拌溶解。将皂化液和钛酸酯偶联剂加入纳米碳酸钙浆料中,反应继续搅拌 1 小时,过滤后烘干粉碎,制成本发明产品。

[0019] 实施例 3:

[0020] 将碳酸钙矿石清洗后在 1000℃煅烧,产物经过纯化、消化、陈化后,加水配制得重量分数为 10%的氢氧化钙浆料,转移至膜分散碳化反应器内,加入相对氢氧化钙悬浊液中氢氧化钙重量的 0.5%的麦芽糖。通入二氧化碳体积分数为 30%的二氧化碳与空气的混合气在 17℃采用膜分散法进行碳化合成,当 pH 降至 6.8,继续通气 10 分钟,获得纳米碳酸钙浆料,选取每 100ml 三小时表观沉降体积为 85-99ml 的纳米碳酸钙浆料。加水调节纳米碳酸钙浆料重量分数至 10%,取 1000g 纳米碳酸钙浆料,升温至 80℃搅拌 10 分钟。称取 2.5g 的硬脂酸单甘油酯,和 0.25g 烧碱在 80℃下皂化得到 5%的皂化液。称取 2.5 钛酸酯偶联剂,加入少量水,80℃下搅拌溶解。将皂化液和钛酸酯偶联剂加入纳米碳酸钙浆料中,反应继续搅拌 1 小时,过滤后烘干粉碎,制成本发明产品。

[0021] 对比例 1:

[0022] 将碳酸钙矿石清洗后在 1000℃煅烧,产物经过纯化、消化、陈化后,加水配制得重量分数为 10%的氢氧化钙浆料,转移至膜分散碳化反应器内,加入相对氢氧化钙悬浊液中氢氧化钙重量的 0.5%的蔗糖。通入二氧化碳体积分数为 30%的二氧化碳与空气的混合气在 17℃采用鼓泡法进行碳化合成,当 pH 降至 6.8,继续通气 10 分钟,获得纳米碳酸钙浆料,选取每 100ml 三小时表观沉降体积为 85-99ml 的纳米碳酸钙浆料。加水调节纳米碳酸钙浆料重量分数至 10%,取 1000g 纳米碳酸钙浆料,升温至 80℃搅拌 10 分钟。称取 3.5g 的硬脂酸,和 0.49g 烧碱在 80℃下皂化得到 5%的皂化液。将皂化液和钛酸酯偶联剂加入纳米碳酸钙浆料中,反应继续搅拌 1 小时,过滤后烘干粉碎,制成本发明产品。

[0023] 对比例 2

[0024] 将碳酸钙矿石清洗后在 1000℃煅烧,产物经过纯化、消化、陈化后,加水配制得重量分数为 10%的氢氧化钙浆料,转移至膜分散碳化反应器内,加入相对氢氧化钙悬浊液中氢氧化钙重量的 0.5%的蔗糖。通入二氧化碳体积分数为 30%的二氧化碳与空气的混合气在 17℃采用膜分散法进行碳化合成,当 pH 降至 6.8,继续通气 10 分钟,获得纳米碳酸钙浆料,选取每 100ml 三小时表观沉降体积为 85-99ml 的纳米碳酸钙浆料。加水调节纳米碳酸钙浆料重量分数至 10%,取 1000g 纳米碳酸钙浆料,升温至 80℃搅拌 10 分钟。称取 3.5g 的羟基硬脂酸,和 0.46g 烧碱在 80℃下皂化得到 5%的皂化液。将皂化液和钛酸酯偶联剂加入纳米碳酸钙浆料中,反应继续搅拌 1 小时,过滤后烘干粉碎,制成本发明产品。

[0025] 对比例 3:

[0026] 将碳酸钙矿石清洗后在 1000℃煅烧,产物经过纯化、消化、陈化后,加水配制得重量分数为 10%的氢氧化钙浆料,转移至膜分散碳化反应器内,加入相对氢氧化钙悬浊液中氢氧化钙重量的 0.5%的蔗糖。通入二氧化碳体积分数为 30%的二氧化碳与空气的混合气在 17℃采用超重力法进行碳化合成,当 pH 降至 6.8,继续通气 10 分钟,获得纳米碳酸钙浆料,选取每 100ml 三小时表观沉降体积为 85-99ml 的纳米碳酸钙浆料。加水调节纳米碳酸钙浆料重量分数至 10%,取 1000g 纳米碳酸钙浆料,升温至 80℃搅拌 10 分钟。称取 3.8g 的铝酸酯偶联剂,溶于水中得到分散液。分散液加入到纳米碳酸钙浆料后继续搅拌 1 小时,过滤后烘干粉碎,制成本发明产品。

[0027] 活性纳米碳酸钙触变及黏度测试:

[0028] 首先配制触变流体,准确称取定量的纳米碳酸钙成品 / 氧化钙 /DOP 于铁罐中,比例为 $\text{CaCO}_3 : \text{CaO} : \text{DOP} = 40 : 3 : 80$ 。上述体系于 2500rpm 高速搅拌 5min 后密封,于

恒温恒湿控制箱中静置,控制温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$,相对湿度 40% 以下。

[0029] 待上述触变流体静置 24h 后,使用 HAAKE VT550 流变仪测试。测试时剪切速率的变化程序为:1 分钟由 0S^{-1} 升至 452S^{-1} ,保持 5 分钟,然后 1 分钟内降至 0S^{-1} 。

[0030] 根据流变仪所测得的触变环面积判断纳米碳酸钙 /DOP 体系的触变性,触变环面积越大,表明该体系的粘度随时间变化的程度越大,也就是触变性越好。

[0031] 空白样:不经过表面改性处理的纳米碳酸钙。

[0032] 上述案例触变性结果对比如下:

[0033]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	比较例 1	比较例 2	比较例 3	空白样
触变环面积 (Pa/s)	23800	28140	19720	4955	1942	7000	15460
宾汉粘度 (mPa.s)	363	369	407	432	670	297	1500

[0034] 由触变测试结果可见,本实施例 1-3 样品的触变环面积明显大于比较例 1-3 样品的触变环面积,同时实施例较比较例具有小的宾汉黏度。证实本发明制备的活性纳米碳酸钙具有高触变、低黏度的特点。

[0035] 双组份聚氨酯胶粘剂性能对比测试:

[0036] 取实施例 2 与对比例 1 的样品,应用于双组份聚氨酯胶粘剂,实施例 2 与对比例 1 纳米碳酸钙相比,具有更好的分散性、触变性和贮存稳定性,力学性能方面,拉伸强度增加 4%、断裂伸长率基本不变,剪切强度增加 5%,满足聚氨酯双组份结构胶的要求。