

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 10 月 8 日 (08.10.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/199348 A1

- (51) 国际专利分类号:
C09C 1/02 (2006.01) *C01F 11/18* (2006.01)
C09C 3/10 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2019/091134
- (22) 国际申请日: 2019 年 6 月 13 日 (13.06.2019)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201910255996.3 2019 年 3 月 29 日 (29.03.2019) CN
- (71) 申请人: 厦门大学 (XIAMEN UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。 宁波大学 (NINGBO

UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省宁波市江北区风华路 818 号, Zhejiang 315211 (CN)。 北京紫光英力化工技术有限公司 (TH-UNIS INSIGHT CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市海淀区安宁庄东路 18 号, Beijing 100085 (CN)。

- (72) 发明人: 尹应武 (YIN, Yingwu); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。 黄剑岚 (HUANG, Jianlan); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。 廖翠莹 (LIAO, Cuiying); 中国北京市海淀区安宁庄东路 18 号, Beijing 100085 (CN)。 叶李艺 (YE, Liyi); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。 吐松 (TU, Song); 中国福建省厦门市思明区思明南路 422 号, Fujian 361005 (CN)。

(54) Title: POLYMER-MODIFIED NANO CALCIUM CARBONATE, PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种高分子改性纳米碳酸钙及其制备方法和应用

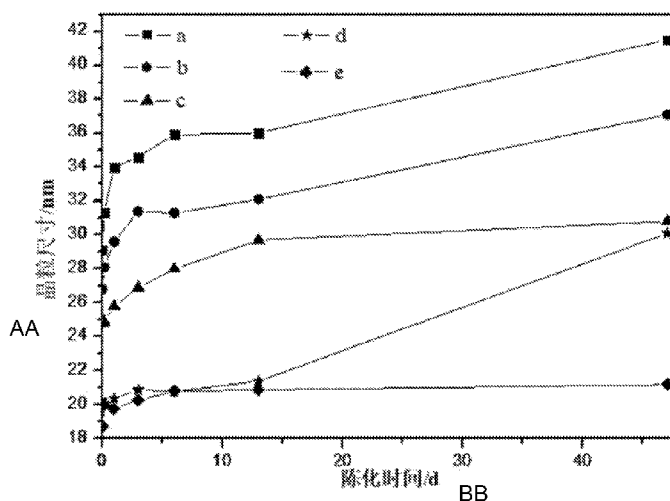


图 1

AA Grain size/nm
BB Aging time/d

(57) Abstract: A polymer-modified nano calcium carbonate, which is prepared by means of a glycine-nitrate combustion method or a direct carburization method. A water-soluble polymer or a polymer emulsion is added to raw materials as a templating agent and a modifier, to obtain polymer in-situ modified nano calcium carbonate. The prepared in-situ modified nano calcium carbonate is vaterite-type calcium carbonate having a single crystal grain size of less than 10 nm and calcite-type calcium carbonate having a single crystal grain size of less than 25 nm.

(57) 摘要: 一种高分子改性纳米碳酸钙, 通过甘氨酸法或直接碳化法制备, 在原料中添加水溶性高分子或高分子乳液作为模板剂与改性剂, 获得高分子原位改性纳米碳酸钙, 所制备原位改性纳米碳酸钙为单晶粒径小于 10nm 的球霏石型和单晶粒径小于 25nm 的方解石碳酸钙。

[见续页]



WO 2020/199348 A1

赵玉芬(ZHAO, Yufen); 中国浙江省宁波市江北区风华路818号, Zhejiang 315211 (CN)。

(74) 代理人: 北京北翔知识产权代理有限公司(PEKSUNG INTELLECTUAL PROPERTY LTD.); 中国北京市海淀区中关村南大街1号16幢一层63201号, Beijing 100873 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种高分子改性的纳米碳酸钙新产品系列

技术领域

本发明属于纳米材料生产领域，具体涉及高分子改性的纳米碳酸钙系列产品及生产方法。

背景技术

超细碳酸钙作为一种新型超细固体粉末材料，由于其纳米尺寸带来了普通碳酸钙所不具有的量子尺寸效应、小尺寸效应、表面效应和宏观量子效应。广泛应用于塑料、橡胶、涂料、密封剂、油墨、造纸等产品中作为填充剂、添加剂、补强剂及增白剂。具有节约母料、增容增量、降低成本、改善制品品质，提高制品附加值等效果。开发颗粒均匀、易分散、添加量大、使用性能好、生产成本低的纳米碳酸钙新产品及生产新工艺一直是碳酸钙行业及复合材料等应用领域的技术研发重点。

聚丙烯（PP）是合成材料的典型代表，在五大通用塑料中具有良好的化学稳定性和耐热性、易加工性、高频绝缘性等优点，用途非常广泛。为增加 PP 材料的耐磨性、硬度，降低成本通常会加入碳酸钙等廉价无机填料。研究表明，碳酸钙对 PP 的结晶有明显的异向成核作用，粒径小的纳米碳酸钙填充 PP 能明显改善复合材料的强度和韧性等力学性能，纳米碳酸钙生产成本高难分散和易团聚的特性导致材料强度和韧性迅速下降，使用性能很快接近普通轻钙，导致无法大量添加。因此，目前 PP 中纳米材料的添加量一般不超过 10%。解决纳米碳酸钙均匀分散首要策略是合成的纳米碳酸钙越均匀、粒径越小越好，目前工艺生产的纳米碳酸钙粒径通常在 50 纳米左右，均匀性比较差，即使用甘氨酸法生产的纳米碳酸钙粒径也在 15 纳米以上。其次采取碳酸钙合成过程或合成后加入硬脂酸的湿法改性或碳酸钙干粉加入硬脂酸加热混合对碳酸钙颗粒进行包覆的干法工艺。通过减少颗粒尺寸和增加亲油性可以一定程度改善产品分散性，但效果有限，特别是强度下降大，很难达到低成本生产、大用量添加，同时增强和增韧的效果。

我们通过深入研究发现：只需在原有的碳酸钙生产工艺中添加一定量的水溶性高分子或高分子乳液，体系中这些高分子的存在就可发挥控制碳酸钙结晶过程的模板剂及纳米产品改性剂的作用，对抑制晶体长大、控制颗粒均匀、改善产品分散性、增加用量，同时增强、增韧和增加粘结力都有很好效果，利用不同高分子改性剂在不同添加量的情况下进行原位碳酸钙合成及改性方法可以获得单晶小于 25nm 的方解石型纳米碳酸钙和单晶粒径小于 10nm 的球霏石型颗粒均匀的高分子改性碳酸钙，且团聚体尺寸更小。因此，本发明提供了转变思路创新研发的改性纳米碳酸钙产品及生产工艺。

发明内容

本发明提供了一种易生产、成本低、性能好的改性纳米碳酸钙新产品系列，初步应用结果表明，改性后的球霰石型和方解石型碳酸钙在聚丙烯为代表的复合材料中，在高添加量情况下可显著提高或保持材料韧性和强度，显示了巨大的应用开发潜力。

我们在专利 200710098833.6 的方法中曾经提出了利用甘氨酸与电石渣反应过滤提纯获得
5 氨基酸钙资源化利用电石渣的新工艺。化学反应方程式如下： $Ca(OH)_2 + NH_2CH_2COOH \rightarrow (NH_2CH_2COO)_2Ca + H_2O$ 。溶解反应的甘氨酸钙溶液抽滤去除电石渣中碳渣、硅、铁、铝等不溶性杂质，然后通入二氧化碳可得到球霰石型碳酸钙，这个方法中甘氨酸既是助溶剂，又是缚酸剂，还是晶形调节剂和改性剂。但用该方法只能得到 15nm 以上的球霰石型碳酸钙，且团聚体粒径在 2 μ m 左右，增强和增韧效果不佳，比普通碳化法生产碳酸钙情况更差。

10 我们发现用甘氨酸钠吸收二氧化碳后得到的二氧化碳甘氨酸钠溶液与甘氨酸钙的溶液反应可以大幅缩短反应时间，减少晶粒尺寸，实现烟道气和电石渣的资源化利用，体系高分子的存在，可以从空间位阻、表面吸附及局部浓度不足等多个方面控制晶核的生成，抑制晶体长大，保持晶粒的均匀性，同时实现了原位改性和简单方便生产系列高分子-纳米碳酸钙复合物新产品的目的。

15 基于上述发现，我们经过反复摸索和工艺优化，发明了高分子改性剂原位改性生产不同晶型纳米碳酸钙新产品系列及其制备方法。

具体地，本发明提供了一种以合成或天然高分子改性剂作为结晶控制模板剂和原位改性剂制备的纳米碳酸钙，所述纳米碳酸钙为方解石型纳米碳酸钙或球霰石型纳米碳酸钙，纳米碳酸钙为经过过滤洗涤的膏体或干燥粉体；所述高分子改性剂为水溶性高分子改性剂或可形成乳液的高分子改性剂；所述高分子改性剂为亲水型高分子或亲油型高分子，包括但不限于
20 苯丙乳液、木质素钠、纯丙乳液、硅纯丙乳液、氟纯丙乳液、聚乙烯醇、聚乙二醇、尿醛树脂、酚醛树脂、木质素磺酸盐或纤维素磺酸盐中的一种或多种。

优选的，上述纳米碳酸钙中，其特征不在于所述纳米碳酸钙为甘氨酸法或直接碳化法制备，其中甘氨酸法用 5%苯丙乳液或 10%木质素钠原位改性制得球霰石型碳酸钙，该碳酸钙的平均晶粒直径 d 均可控制在 10nm 以下，吸油值分别在 80g/100g 左右或 105g/100g 左右，比表面积 S 在 20m²/g 以上；所述直接碳化法为用 1%苯丙乳液或 5%木质素钠原位改性制得方解石型碳酸钙，碳酸钙的平均晶粒直径 d 在 25nm 以下，比表面积 S 在 30m²/g 以上，吸油值分别为 190g/100g 左右或 113g/100g 左右；改性后的碳酸钙可以显著提高复合材料的加工性能，其中苯丙乳液改性的碳酸钙更适合增韧，木质素改性的碳酸钙更适合增强，根据复合材料的不同
30 要求，增大用量降成本，灵活选择不同改性的碳酸钙用于增强或增韧。

本发明还提供了一种使用高分子改性剂原位改性制备纳米球霰石碳酸钙的方法，所述方法包括如下步骤：

向甘氨酸钙溶液中滴加高分子改性剂，搅拌下通入含有二氧化碳的气体或甘氨酸盐二氧化碳吸收液，至 pH 值降为 7.5 为反应终点，将所得沉淀进行过滤、洗涤得到高分子表面改性的单晶尺寸 10nm 以下的球霰石碳酸钙膏体产品，干燥得到粉体产品。优选的，高分子改性剂为木质素钠或苯丙乳液，苯丙乳液为苯乙烯-丙烯酸酯乳液，当高分子改性剂为木质素钠时，木质素钠的添加量为理论生成碳酸钙质量的 5-15 重量%；或者，当高分子改性剂为苯丙乳液时，苯丙乳液的添加量为理论生成碳酸钙质量的 1-5 重量%。滤液可循环利用，其中一部分滤液用于中和溶解电石渣或氢氧化钙制备甘氨酸钙，一部分用于吸收烟道气中的二氧化碳制备甘氨酸盐二氧化碳吸收液。

优选的，上述使用高分子改性剂原位改性制备纳米球霰石碳酸钙的方法中，其特征在于所述甘氨酸钙溶液的浓度为 1 mol/L，甘氨酸与钙原料的摩尔比为 2: 1，其中钙以氢氧化钙计；甘氨酸钠溶液的浓度为 1 mol/L 左右，常温溶解。

优选的，上述使用高分子改性剂原位改性制备纳米球霰石碳酸钙的方法中，其特征在于所述方法包括如下步骤：

步骤（1）：将甘氨酸溶液与电石渣或熟石灰搅拌中和溶解，抽滤得到甘氨酸钙溶液；

步骤（2）：将甘氨酸与碱反应得到甘氨酸盐溶液，用甘氨酸盐溶液吸收烟道气中的二氧化碳或直接吸收二氧化碳，至 pH7.5 左右，得到甘氨酸盐二氧化碳混合液；

步骤（3）：向步骤（1）中的甘氨酸钙溶液中加入高分子改性剂，搅拌均匀；

步骤（4）：向步骤（3）溶液中加入步骤（2）的混合液或直接通入烟道气或二氧化碳气体混合搅拌下原位合成改性纳米碳酸钙，然后过滤得到纳米球霰石碳酸钙膏体产品，干燥得到粉体产品；

优选的，上述使用高分子改性剂原位改性制备纳米球霰石碳酸钙的方法中，所述方法还包括如下步骤（5）：

步骤（5）：将步骤（4）中过滤后的滤液循环使用，一部分滤液用于溶解电石渣或熟石灰得到提纯的甘氨酸钙溶液，另一部分滤液用来吸收利用烟道气中的 CO₂，得到甘氨酸的二氧化碳吸收溶液，循环合成产品。

本发明还提供了一种使用高分子原位改性制备纳米方解石型碳酸钙的方法，所述方法包括如下步骤：

向氢氧化钙浆液滴加高分子改性剂，通入二氧化碳或含有二氧化碳的烟道气，反应碳化

直至溶液 pH 值降为 7 时停止反应，将所得沉淀进行抽滤、洗涤得到高分子改性的平均晶粒直径 d 为 20-25nm 的方解石型碳酸钙膏体，干燥后得到粉体碳酸钙，其中，高分子改性剂为苯丙乳液时，苯丙乳液的添加量为理论生成碳酸钙质量的 1%~5 重量%，高分子改性剂为木质素钠时，木质素钠的添加量为理论生成碳酸钙质量的 5%~10 重量%。

5 优选的，上述使用高分子原位改性制备纳米方解石型碳酸钙的方法中，其特征在于所述方法包括如下步骤：

步骤（1）：将一定质量的氧化钙或氢氧化钙制成氢氧化钙浆液，搅拌混匀；

步骤（2）：向步骤（1）的氢氧化钙浆液中滴加高分子改性剂，得到含高分子的氢氧化钙浆液；所述高分子改性剂为苯丙乳液时，当苯丙乳液的固含量为 50%时，苯丙乳液的添加量
10 为理论生成碳酸钙质量的 1 重量%；

步骤（3）：向步骤（2）中的含高分子改性剂的氢氧化钙浆液中通入二氧化碳气体，搅拌进行碳化反应，直至溶液 pH 值降为 7 时停止反应，将所得沉淀进行抽滤、洗涤得到改性纳米方解石型碳酸钙膏体，干燥后得到粉体碳酸钙；

优选的，上述使用高分子原位改性制备纳米方解石型碳酸钙的方法中，步骤（1）中制成
15 的氢氧化钙浆液浓度为 7%~10%，在常温下混合搅拌。

本发明还提供上述改性纳米碳酸钙作为塑料、橡胶、涂料、密封剂、油墨、胶黏剂、沥青、纸张或复合材料的填料、添加剂或改性剂的应用，实现增加用量，降低成本和/或提高性能。优选地，所述性能为增强、增韧、增加粘结力中的一种或多种；或应用高分子改性剂制备纳米碳酸钙过程中有效控制晶体的长大，可作为商品直接售卖系列的碳酸钙膏体或系列碳
20 酸钙粉体混合制备的复合材料母粒。

本发明经过进一步的研究发现，改性的纳米碳酸钙可以长时间放置不易团聚，可以作为商品销售，所述研究结果如下：

在碳化法直接生产方解石型碳酸钙工艺条件下，高分子改性剂的加入对晶粒尺寸的影响规律如附图 1 所示。按照碳化法改性工艺，反应结束后不进行过滤，直接在反应体系中放置，
25 反应体系暴露在空气中，不同放置天数进行取样，最终放置 47 天。结果显示，高分子改性剂的加入确实能够有效控制碳酸钙晶体长大；其中 1.4%乳液改性效果要优于 7%乳液改性，7%木质素钠改性效果要优于 1.4%木质素钠改性。高分子改性剂的加入能有效控制晶体长大，因此，洗涤过滤得到碳酸钙膏体可以长期放置，直接应用于水体系产品系列。

应用上述高分子改性剂原位改性制备的纳米球霰石型和/或方解石型碳酸钙填充塑料制备复合材料按如下步骤操作：
30

步骤(1): 按重量百分比计, 精确称取塑料 100 份和加入不同份数的改性纳米球霰石型碳酸钙或改性纳米方解石型碳酸钙进行充分混合;

步骤(2): 将步骤(1)得到的混合物料加入密炼机中, 经熔融挤出后切粒、冷却、干燥得到复合材料成品。

5 优选的, 上述制备复合材料的方法中, 所述挤出机料筒温度 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$, 螺杆转速 $30\sim 40$ 转/分钟, 熔融混合搅拌时间 15min。

上述纳米碳酸钙及其制备方法中, 所述的“左右”是指针对其所表述的数值, 其可变动范围在上下 10%以内, 也就是原有数值的“ 1 ± 0.1 ”倍为左右。

本发明有益效果为:

10 1、本发明采用的高分子改性剂是高分子物质即是结晶模板控制剂, 又是原位改性剂和复合材料组份。在两种生产碳酸钙的工艺中加入高分子改性剂都能有效控制碳酸钙颗粒大小和晶粒尺寸, 简单生产出性价比很高的纳米球霰石型碳酸钙和纳米方解石型碳酸钙, 在 PP 为代表的复合材料中可以显著改善分散情况, 大幅增加用量的情况下增强强韧效果显著。

2、当 1%苯丙乳液原位改性制备的方解石型碳酸钙填充聚丙烯复合材料质量占 20%时, 15 聚丙烯复合材料的弯曲强度提高 27.4%, 冲击韧性提高 30.3%, 熔融指数提高 24.9%。当 5%木质素钠原位改性制备的方解石型碳酸钙填充聚丙烯复合材料质量占 10%时, 聚丙烯复合材料冲击韧性提高 72%, 拉伸强度基本保持不变。当 5%的 E01 苯丙乳液改性制备的球霰石型碳酸钙填充聚丙烯复合材料质量占 20%时, 聚丙烯复合材料的弯曲强度提高 13%, 冲击韧性提高 4.1%。当 10%木质素钠原位改性制备的球霰石型碳酸钙填充聚丙烯复合材料质量占 20% 20 时, 仍能保持复合材料的冲击韧性不下降, 有效缓解复合材料拉伸强度的降低。

3、本发明采用高分子物质控制碳酸钙结晶生长, 利用甘氨酸钙和甘氨酸钠吸收二氧化碳, 快速反应得到了分散性好、均一性好的高品质超细微球霰石型碳酸钙, 可利用电石渣和烟道气生产高品质高分子改性的纳米碳酸钙产品。体系高分子成分的存在同样可以控制碳化法工艺中碳酸钙结晶的生长, 生产出性价比更高的高分子改性纳米方解石型碳酸钙, 结果参见附图 1。利用 X 射线衍射仪 (XRD)、场发射电子扫描电镜 (SEM)、氮气吸附脱附曲线 (BET) 25 对本方法所制备的球霰石型碳酸钙和方解石型碳酸钙进行表征, 表征结果参见附图 2~14。

4、本发明采用高分子改性剂原位改性制备的纳米碳酸钙作为例如 PP 的填充料, 将 PP 和碳酸钙混合放入双螺杆挤出机中熔融挤出造粒, 使用性能出色。该方法充分利用现有生产线和“三废”资源进行低成本生产, 可生产出用途领域广泛的新一代纳米材料。

30 附图说明

图 1 乳液、木质素钠改性下陈化时间对碳化法制得的碳酸钙晶粒尺寸的影响规律图, a 为未改性方解石型碳酸钙在不同陈化时间下的晶粒尺寸变化曲线, b 为 7% 的 E01 乳液原位改性方解石型碳酸钙在不同陈化时间下的晶粒尺寸变化曲线, c 为 1.4% 的 E01 乳液原位改性方解石型碳酸钙在不同陈化时间下的晶粒尺寸变化曲线, d 为 1.4% 的木质素钠原位改性方解石型碳酸钙在不同陈化时间下的晶粒尺寸变化曲线, e 为 7% 的木质素钠原位改性方解石型碳酸钙在不同陈化时间下的晶粒尺寸变化曲线。

图 2 实施例 1 制得的球霰石型碳酸钙扫描的电镜图, 标尺为 $1\mu\text{m}$ 。

图 3 实施例 2 制得的球霰石型碳酸钙扫描的电镜图, 标尺为 $2\mu\text{m}$ 。

图 4a 线为实施例 1 制得的球霰石型碳酸钙的 XRD 图, b 线为实施例 2 制得的球霰石型碳酸钙的 XRD 图, c 线为对比例 1 制得的球霰石型碳酸钙的 XRD 图, 纵坐标为强度(Intensity), 单位为相对强度, 横坐标为位置 ($2\theta/^\circ$)。图中柱状直线表示球霰石型碳酸钙对应的标准峰位置。

图 5 实施例 2 制得的球霰石型碳酸钙的吸附脱附曲线。

图 6 实施例 1 制得的球霰石型碳酸钙的团聚体粒径分布图。

图 7 实施例 2 制得的球霰石型碳酸钙的团聚体粒径分布图。

图 8 对比例 1 制得的球霰石型碳酸钙的扫描电镜图, 标尺为 $20\mu\text{m}$ 。

图 9 对比例 1 制得的球霰石型碳酸钙的团聚体粒径分布图。

图 10 实施例 3 制备的改性纳米方解石碳酸钙产品的扫描电镜图, 标尺为 200nm 。

图 11 实施例 3 制备的改性纳米方解石碳酸钙产品的透射电镜图, 标尺为 200nm 和 100nm 。

图 12 实施例 4 制备的改性方解石型碳酸钙产品的扫描电镜图, 标尺为 $1\mu\text{m}$ 。

图 13a 线为实施例 3 制备的改性纳米方解石碳酸钙产品的 XRD 图, b 线为对比例 2 制备的方解石型碳酸钙产品的 XRD 图, c 线为实施例 4 制备的方解石碳酸钙产品的 XRD 图, 纵坐标为强度(Intensity), 单位为相对强度, 横坐标为位置 ($2\theta/^\circ$)。图中柱状直线表示方解石碳酸钙对应的标准峰位置。

图 14 对比例 2 制备的碳酸钙的扫描电镜图, 标尺为 $1\mu\text{m}$ 。

具体实施方式

在本发明提供一种以合成或天然高分子改性剂作为结晶控制模板剂和原位改性剂制备的纳米碳酸钙, 所述纳米碳酸钙为方解石型纳米碳酸钙或球霰石型纳米碳酸钙, 纳米碳酸钙为经过干燥的粉体或经过过滤洗涤的膏体; 所述高分子改性剂为水溶性高分子改性剂或可形成乳液的高分子改性剂; 所述高分子改性剂为亲水型高分子或亲油型高分子, 包括但不限于苯

丙乳液、木质素钠、纯丙乳液、硅纯丙乳液、氟纯丙乳液、聚乙烯醇、聚乙二醇、尿醛树脂、酚醛树脂、木质素磺酸盐或纤维素磺酸盐中的一种或多种。

优选地，前述的纳米碳酸钙为采用甘氨酸法或直接碳化法制备，其中甘氨酸法用 5% 苯丙乳液或 10% 木质素钠原位改性制得球霰石型碳酸钙，平均晶粒直径 d 均可控制在 10 nm 以下，
5 吸油值分别为 80g/100g 左右或 105g/100g 左右，比表面积 S 在 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上；所述直接碳化法用 1% 苯丙乳液或 5% 木质素钠原位改性制得方解石型碳酸钙，碳酸钙的平均晶粒直径 d 在 25 nm 以下，比表面积 S 在 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上，吸油值分别为 190g/100g 左右或 113g/100g 左右；改性后的碳酸钙可以显著提高复合材料的加工性能，其中苯丙乳液改性的碳酸钙更适合增韧，木质素改性的碳酸钙更适合增强，根据复合材料的不同要求，增大用量降成本，灵活选择不同
10 改性的碳酸钙用于增强或增韧。

其中甘氨酸法为应用甘氨酸钙和包含二氧化碳甘氨酸钠溶液或包含碳酸根的溶液反应制备碳酸钙的方法，直接碳化法是应用含钙（非甘氨酸钙）的溶液与二氧化碳或包含碳酸根的溶液反应制备碳酸钙的方法。

更优选地，所述纳米碳酸钙为方解石型纳米碳酸钙或球霰石型纳米碳酸钙。

15 进一步优选地，纳米碳酸钙为方解石型纳米碳酸钙或球霰石型纳米碳酸钙，其中球霰石型纳米碳酸钙的平均晶粒直径 d 为 5-10 纳米，平均团聚体直径 D 为 500-750 nm，方解石型纳米碳酸钙其平均晶粒直径 d 为 15-25 纳米，平均团聚体直径 D 为 30-70 nm。

再进一步优选地，其中对于球霰石型纳米碳酸钙， $60 \leq D/d \leq 80\text{nm}$ ，优选地， $70 \leq D/d \leq 75\text{nm}$ ，更优选地， $72.5 \leq D/d \leq 74.5\text{nm}$ 。

20 再进一步优选地，对于方解石型纳米碳酸钙， $1 \leq D/d \leq 20\text{nm}$ ，优选地， $1 \leq D/d \leq 10\text{nm}$ ，更优选地， $1 \leq D/d \leq 5\text{nm}$ 。

在本发明的另一方面，提供一种使用合成或天然高分子改性剂原位改性制备纳米球霰石碳酸钙的方法，所述方法包括如下步骤：

向甘氨酸钙溶液中滴加高分子改性剂，搅拌下通入含有二氧化碳的气体或甘氨酸盐的二氧化碳吸收液，至 pH 值降为 7.5 为反应终点，将所得沉淀进行过滤、洗涤、干燥得到高分子表面改性的晶粒直径 d 为 10nm 以下的球霰石碳酸钙产品，优选的，高分子改性剂为木质素钠或苯丙乳液，苯丙乳液为苯乙烯-丙烯酸酯乳液，当高分子改性剂为木质素钠时，木质素钠的添加量为理论生成碳酸钙质量的 5-15 重量%，或者，当高分子改性剂为苯丙乳液时，苯丙乳液的添加量为理论生成碳酸钙质量的 1-5 重量%，滤液可循环利用，其中一部分滤液用于
30 中和溶解电石渣或氢氧化钙以制备甘氨酸钙，一部分用于吸收烟道气中的二氧化碳以制备甘

氨酸盐二氧化碳吸收液。

优选地，前述方法的特征在于所述甘氨酸钙溶液的浓度为 1 mol/L，甘氨酸与钙原料的摩尔比为 2:1，其中钙以氢氧化钙计；所述甘氨酸盐为甘氨酸钠，甘氨酸钠溶液的浓度为 1 mol/L 左右，常温溶解。

- 5 更优选地，在前述方法中，水溶性高分子改性剂或可形成乳液的高分子改性剂为亲水型高分子或亲油型高分子，选自苯丙乳液、木质素钠、纯丙乳液、硅纯丙乳液、氟纯丙乳液、聚乙烯醇、聚乙二醇、尿醛树脂、酚醛树脂、木质素磺酸盐或纤维素磺酸盐中的一种或多种。

更进一步优选地，前述方法的特征在于所述方法包括如下步骤：

步骤（1）：将甘氨酸溶液与电石渣或熟石灰搅拌中和溶解，抽滤得到甘氨酸钙溶液；

- 10 步骤（2）：将甘氨酸与碱反应得到甘氨酸盐溶液，用于吸收烟道气中的二氧化碳或直接吸收二氧化碳，至 pH7.5 左右，得到甘氨酸钠二氧化碳混合液；

步骤（3）：向步骤（1）中的甘氨酸钙溶液中加入高分子改性剂，搅拌均匀；

- 步骤（4）：向步骤（3）溶液中加入步骤（2）的混合液或直接通入烟道气或二氧化碳气体混合搅拌下原位合成改性纳米碳酸钙，然后过滤得到纳米球霰石碳酸钙膏体产品，干燥得
15 到粉体产品；

优选的，上述使用高分子改性剂原位改性制备纳米球霰石碳酸钙的方法中，所述方法还包括如下步骤（5）：

- 步骤（5）：将步骤（4）中过滤后的滤液循环使用，一部分滤液用于溶解电石渣或熟石灰得到提纯的甘氨酸钙溶液，另一部分滤液用来吸收利用烟道气中的 CO_2 ，得到甘氨酸的二氧
20 化碳吸收溶液，循环合成产品。

在本发明的再一方面，提供一种使用合成或天然高分子改性剂原位改性制备纳米方解石型碳酸钙的方法，所述方法包括如下步骤：

- 向氢氧化钙浆液滴加高分子改性剂，通入二氧化碳或含有二氧化碳的烟道气，混合碳化直至溶液 pH 值降为 7 时停止反应，将所得沉淀进行抽滤、洗涤得到高分子改性的晶粒直径 d
25 为 20-25nm 的方解石型碳酸钙膏体，干燥后得到粉体碳酸钙，其中，高分子改性剂为苯丙乳液时，苯丙乳液的添加量为理论生成碳酸钙质量的 1 重量%~5 重量%，高分子改性剂为木质素钠时，木质素钠的添加量为理论生成碳酸钙质量的 5%~10%(重量)。

优选地，前述方法的特征在于所述方法包括如下步骤：

步骤（1）：将一定质量的氧化钙或氢氧化钙制成氢氧化钙浆液，搅拌混匀；

- 30 步骤（2）：向步骤（1）的氢氧化钙浆液中滴加高分子改性剂，得到含高分子的氢氧化钙

浆液；所述高分子改性剂为苯丙乳液时，当苯丙乳液的固含量为 50%时，苯丙乳液的添加量为理论生成碳酸钙质量的 1%(重量)；

步骤(3)：向步骤(2)中的含高分子改性剂的氢氧化钙浆液中通入二氧化碳气体，搅拌进行碳化反应，直至溶液 pH 值降为 7 时停止反应，将所得沉淀进行抽滤、洗涤得到改性纳
5 米方解石型碳酸钙膏体，干燥后得到粉体碳酸钙；

优选的，上述使用合成或天然高分子改性剂原位改性制备纳米方解石型碳酸钙的方法中，步骤(1)中制成的氢氧化钙浆液浓度为 7%~10%，在常温下混合搅拌。

更优选地，在前述方法中，水溶性高分子改性剂或可形成乳液的高分子改性剂为亲水型高分子或亲油型高分子，选自苯丙乳液、木质素钠、纯丙乳液、硅纯丙乳液、氟纯丙乳液、
10 聚乙烯醇、聚乙二醇、尿醛树脂、酚醛树脂、木质素磺酸盐或纤维素磺酸盐中的一种或多种。

在本发明的另一方面，提供纳米碳酸钙作为塑料、橡胶、涂料、密封剂、油墨、胶黏剂、沥青、纸张或复合材料的填料、添加剂或改性剂的用途，实现增加用量，降低成本和/或提高性能，优选地，所述性能为增强、增韧、增加粘结力中的一种或多种。

本发明还提供了应用高分子改性剂制备纳米碳酸钙过程中有效控制晶体的长大；可作为
15 商品直接售卖系列的碳酸钙膏体或系列碳酸钙粉体混合制备的复合材料母粒。

在本发明的再一方面，提供一种纳米碳酸钙，其为方解石型纳米碳酸钙或球霏石型纳米碳酸钙。

优选地，纳米碳酸钙为方解石型纳米碳酸钙或球霏石型纳米碳酸钙，其中球霏石型纳米碳酸钙的平均晶粒直径 d 为 5-10 纳米，平均团聚体直径 D 为 500-750 nm，方解石型纳米碳
20 酸钙其平均晶粒直径 d 为 15-25 纳米，平均团聚体直径 D 为 30-70 nm。

更优选地，其中对于球霏石型纳米碳酸钙， $60 \leq D/d \leq 80$ ，优选地， $70 \leq D/d \leq 75$ ，更优选地， $72.5 \leq D/d \leq 74.5$ 。

更优选地，其中对于方解石型纳米碳酸钙， $1 \leq D/d \leq 20$ ，优选地， $1 \leq D/d \leq 10$ ，更优选地， $1 \leq D/d \leq 5$ 。

25 下面结合具体实施例对本发明进一步说明。实施例中所用到的原料、设备及测试分析方法为：

甘氨酸：国药集团化学试剂有限公司，纯度 $\geq 99.5\%$ ；

E01 苯丙乳液，即为苯丙乳液：北京紫光英力化工技术有限公司，固含量 50%水乳液；

木质素钠固体：北京紫光英力化工技术有限公司，制浆副产物；

30 氢氧化钙：国药集团化学试剂有限公司，纯度 $\geq 95\%$ ；

二氧化碳气体：林德气体，纯度 $\geq 99.9\%$ ；

聚丙烯树脂：宁波富德能源有限公司；

氢氧化钙：国药集团化学试剂有限公司，纯度 $\geq 95\%$ ；

循环水式真空泵：巩义市予华有限责任公司，SHZ-(III)；

5 集热式恒温加热磁力搅拌器：巩义市予华有限责任公司，DF-101S；

电子天平：赛多利斯科学仪器有限公司，BS224S；

真空干燥箱：巩义市予华有限责任公司，DZF-6020；

上海科创密炼机：LH200；

宁波海天注塑成型机：SA600/150；

10 微机控制电子万能试验机：AGS-X,10N-10kN+250mm；

美特斯摆锤式冲击试验机：ZBC7251-B；

美特斯熔体流动速率试验机：ZRZ1452；

荷兰 Philips 公司透射电镜：TECNAI F30；

日本日立公司 Rigaku Ultima IV 型射线粉末衍射仪：测试碳酸钙的晶粒尺寸和晶型；

15 电镜平均粒径（团聚体尺寸）的测定方法：按照国标《GB/T 19590-2011 纳米碳酸钙》中的 6.4 进行测定，所用的测试分析软件为 Nano measure1.2；

吸油值：按照国标《GB/T19281-2003 碳酸钙分析方法》的 3.21 进行测定；

美国麦克仪器公司 TriStar II 3020 型全自动比表面和孔隙分析仪：比表面分析。

制备实施例

20 实施例 1

称取 75g 甘氨酸于水中溶解，再加入 40g 氢氧化钠搅拌反应，定容到 1L 的容量瓶中，配成 1mol/L 的甘氨酸钠溶液。把甘氨酸钠溶液倒入三口圆底烧瓶中，通入二氧化碳气体，搅拌吸收二氧化碳气体，溶液 pH 至 7.5 时停止通气，得到甘氨酸钠的二氧化碳吸收溶液。

25 称取 150g 甘氨酸于水中溶解，再加入 74g 氢氧化钙/106g 电石渣（电石渣中氢氧化钙含量为 70%），100rpm 搅拌反应 40min，过滤得甘氨酸钙溶液，再定容到 1L 的容量瓶中，配成 1mol/L 的甘氨酸钙溶液，把甘氨酸钙溶液倒入 2000mL 的烧杯中，加入 9g 木质素钠，然后搅拌混合 5min，缓慢倒入甘氨酸钠的二氧化碳吸收溶液，搅拌 5min 反应结束，过滤干燥，干燥温度 100℃左右，得到改性纳米球霰石型碳酸钙粉体产品。

30 经过分析，实施例 1 制备的碳酸钙为球霰石型碳酸钙，平均晶粒直径 d 为 6.0nm、晶型全为球霰石型、平均团聚体直径 D 为 650nm、吸油值 105g/100g、比表面积 S 为 15.72m²/g。。

该改性纳米球霰石型碳酸钙的电镜图参见图 2，XRD 图参见图 4 中的 a 线，团聚体粒径分布图参见图 6。

实施例 2

称取 75g 甘氨酸于水中溶解，再加入 40g 氢氧化钠搅拌反应，定容到 1L 的容量瓶中，配成 1mol/L 的甘氨酸钠溶液。把甘氨酸钠溶液倒入三口圆底烧瓶中，通入二氧化碳气体，搅拌吸收二氧化碳气体，溶液 pH 至 7.5 时停止通气，得到甘氨酸钠的二氧化碳吸收溶液。

称取 150g 甘氨酸于水中溶解，再加入 74g 氢氧化钙/106g 电石渣（电石渣中氢氧化钙含量 70%），搅拌反应 40min，过滤得甘氨酸钙溶液，再定容到 1L 的容量瓶中，配成 1mol/L 的甘氨酸钙溶液。把甘氨酸钙溶液倒入 2000mL 的烧杯中，加入 4g E01 苯丙乳液（固含量 50%），搅拌混合 2min，缓慢倒入甘氨酸钠的二氧化碳吸收溶液，搅拌 5min 反应结束，过滤干燥，干燥温度 100℃左右，获得 E01 乳液改性球霰石型碳酸钙粉体产品。

经过分析，实施例 2 制备的碳酸钙为球霰石型碳酸钙，平均晶粒直径 d 为 8.8nm、晶型全为球霰石型、平均团聚体直径 D 为 650nm、吸油值 80g/100g、比表面积 S 为 25.88m²/g。该改性纳米球霰石型碳酸钙的电镜图参见图 3，XRD 图参见图 4 中的 b 线，吸附脱附曲线参见图 5，团聚体粒径分布图参见图 7。

实施例 3

称取氢氧化钙，加入水配成浓度 7%~10%的浆液，搅拌混匀，温度控制在 40℃以下。然后在搅拌下，向氢氧化钙浆液中滴加 E01 苯丙乳液（固含量 50%），滴加的 E01 苯丙乳液质量占理论生成碳酸钙质量的 1 重量%，搅拌 2min，温度控制在常温下。最后向滴加了乳液的氢氧化钙浆液中通入二氧化碳气体，搅拌进行碳化反应，反应温度 30℃。直至溶液 pH 值降为 7 时停止反应。将所得沉淀进行抽滤、洗涤得到改性纳米方解石型碳酸钙膏体产品，干燥后得到粉体产品。

经过分析，实施例 3 制备的碳酸钙为纳米方解石型碳酸钙，平均晶粒直径 d 为 21nm、平均团聚体直径 D 为 59nm、比表面积 S 为 35m²/g、密度 2.4g/cm³、吸油值 190g/100g。该改性纳米方解石型碳酸钙的扫描电镜图参见图 10，透射电镜图参见图 11，XRD 图参见图 13 的 a 线。

实施例 4

称取氢氧化钙，加入水配成浓度 7%~10%的浆液，100~200rpm 搅拌混匀，温度控制在 40℃以下。然后再向氢氧化钙浆液中加入木质素钠，木质素钠质量占理论生成碳酸钙质量的 5 重量%，搅拌 2min，温度控制在常温下。最后向滴加了木质素钠的氢氧化钙浆液中通入二氧化

碳气体，搅拌进行碳化反应，反应温度 30℃。直至溶液 pH 值降为 7 左右时停止反应。将所得沉淀进行抽滤、洗涤得到改性纳米方解石型碳酸钙膏体产品，干燥后得到粉体产品。

经过分析，实施例 4 制备的碳酸钙为方解石型碳酸钙，平均晶粒直径 d 为 21.9nm、吸油值为 112.7g/100g、比表面积 S 为 21.91m²/g。该改性纳米方解石型碳酸钙的扫描电镜图参见图 12，XRD 图参见图 13 的 c 线。

对比例 1

称取 75g 甘氨酸于水中溶解，再加入 40g 氢氧化钠搅拌反应，定容到 1L 的容量瓶中，配成 1mol/L 的甘氨酸钠溶液。把甘氨酸钠溶液倒入三口圆底烧瓶中，通入二氧化碳气体，搅拌吸收二氧化碳气体，溶液 pH 至 7.5 则停止通气。

称取 150g 甘氨酸于水中溶解，再加入 74g 氢氧化钙/106g 电石渣（电石渣中的氢氧化钙含量 70%）100rpm 搅拌反应 40min，过滤得甘氨酸钙溶液，再定容到 1L 的容量瓶中，配成 1mol/L 的甘氨酸钙溶液。把甘氨酸钙溶液倒入 2000mL 的烧杯中，在搅拌下，缓慢倒入甘氨酸钠的二氧化碳吸收溶液，搅拌 20min 反应结束，过滤干燥，干燥温度 100℃，获得未改性球霏石型碳酸钙。

经过分析，对比例 1 制备的碳酸钙为未改性的球霏石型碳酸钙，平均晶粒直径 d 为 15nm，平均团聚体直径 D 为 5.28μm，球霏石型碳酸钙所占比例为 96.72%，方解石型碳酸钙所占比例为 3.28%。该未改性球霏石型碳酸钙的扫描电镜图参见图 8，团聚体粒径分布图参见图 9，XRD 图参见图 4 的 c 线。

对比例 2

称取氢氧化钙，加入水配成浓度 7%~10%的浆液，100~200rpm 搅拌混匀，温度控制在 40℃以下。然后向浆液中通入二氧化碳气体，搅拌进行碳化反应，反应温度 30℃。直至溶液 pH 值降为 7 时停止反应。将所得沉淀进行抽滤、洗涤、干燥，获得未改性方解石型碳酸钙。

经过分析，对比例 2 制备的碳酸钙为方解石型碳酸钙，平均晶粒直径 d 为 31nm，比表面积 S 为 7.19m²/g，吸油值为 96.6g/100g，团聚体为不规则形状块状。该未改性球霏石型碳酸钙的扫描电镜图参见图 14，XRD 图参见图 13 的 b 线。

应用实施例

按照表 1 配方，将不同碳酸钙产品与聚丙烯（PP）在密炼机上进行挤出造粒，然后通过注塑机进行注塑成五根标准样条进行一系列性能测试，测试结果取平均值。

表 1 不同碳酸钙填充量制备的 PP 复合材料组成成分表

碳酸钙添加量/g	PP 质量/g	碳酸钙占总质量的百分比
----------	---------	-------------

0	280	0%
28	252	10%
56	224	20%
84	196	30%
112	168	40%
140	140	50%

按照表 1 配方，不同类型碳酸钙的应用数据结果如表 2-表 7 所示（注：由于测试时使用的聚丙烯树脂出厂批次不同，所以使得纯 PP 的测试结果不同）。

表 2 未改性球霰石型碳酸钙（对比例 1 制备）不同组分填充 PP 的性能测试结果

碳酸钙添加量/%	拉伸强度 (MPa)	熔 融 指 数 (g/10min)	冲击韧性 (KJ/m ²)	弯曲强度 (MPa)
0%	31.01	3.78	5.48	14.08
10%	28.74	3.77	5.67	16.74
20%	28.21	3.51	4.33	20.87
30%	26.05	1.87	3.70	22.80
40%	26.42	1.46	2.59	25.44
50%	24.31	1.99	2.21	27.23

未经过改性的球霰石型碳酸钙在 PP 中随着添加量的增加冲击韧性和拉伸强度下降幅度

5 明显。当填充量增加，熔融指数下降明显。

表 3 10%木质素钠原位改性制备的纳米球霰石型碳酸钙（实施例 1 制备）

不同组分填充 PP 的性能测试结果

碳酸钙添加量/%	拉伸强度 (MPa)	熔 融 指 数 (g/10min)	冲击韧性 (KJ/m ²)	弯曲强度 (MPa)
0%	33.58	3.16	3.19	35.20
10%	32.60	5.90	2.63	38.85
20%	30.02	5.57	3.20	40.85
30%	30.65	5.41	2.47	44.40
40%	29.83	5.32	2.30	43.03
50%	28.65	3.62	1.57	42.30

经过 10%木质素钠改性的球霰石型碳酸钙在 PP 中熔融指数改善明显，拉伸强度能得到较好保持，即使填充量达 30%的拉伸强度也比未改性球霰石型碳酸钙填充量 20%时高。即使
10 填充量达 20%，也能保持冲击韧性不降低。

表 4 5%E01 苯丙乳液原位改性制备的纳米球霰石型碳酸钙（实施例 2 制备）

不同组分填充 PP 的性能测试结果

碳酸钙添加量/%	拉伸强度 (MPa)	熔 融 指 数 (g/10min)	冲击韧性 (KJ/m ²)	弯 曲 强 度 (MPa)
0%	33.58	3.16	3.19	35.2
10%	31.63	2.63	2.52	36.94
20%	28.58	4.34	3.32	39.76
30%	26.92	5.45	2.92	40.15
40%	26.88	5.84	2.32	40.04
50%	26.01	5.97	1.54	39.38

经过 5% 的 E01 苯丙乳液改性的球霰石型碳酸钙在 PP 中对熔融指数改善同样明显，拉伸强度比木质素改性的略差。在 30% 填充量下冲击韧性的保持比木质素钠改性和未改性的球霰石型碳酸钙都要好。对强度要求高的复合材料可以使用木质素钠改性的球霰石型碳酸钙，对冲击韧性要求高的复合材料可以使用乳液改性的球霰石型碳酸钙。

表 5 碳化法未改性方解石型碳酸钙（对比例 2 制备）

不同组分填充 PP 的性能测试结果

碳酸钙添加量/%	拉伸强度 (MPa)	熔 融 指 数 (g/10min)	冲击韧性 (KJ/m ²)	弯 曲 强 度 (MPa)
0%	28.70	7.72	3.73	14.29
10%	27.46	7.88	4.41	18.68
20%	26.85	7.87	3.93	20.52
30%	25.37	6.82	3.38	21.85
40%	24.68	6.00	2.82	25.65
50%	23.75	3.35	1.82	27.25

碳化法未改性的方解石型碳酸钙在 PP 中能保持比未改性球霰石型碳酸钙在 PP 中具有更好的力学性能和加工性能。填充量为 20% 时仍保持冲击韧性不下降，这说明在 PP 中方解石型碳酸钙使用性能总体优于球霰石型碳酸钙。

表 6 1%E01 苯丙乳液原位改性制备的纳米方解石型碳酸钙（实施例 3 制备）

不同组分填充 PP 的性能测试结果

碳酸钙添加量/%	拉伸强度 (MPa)	熔 融 指 数 (g/10min)	冲击韧性 (KJ/m ²)	弯 曲 强 度 (MPa)
----------	---------------	----------------------	------------------------------	------------------

0%	28.70	7.72	3.73	14.29
10%	30.81	7.38	4.32	19.17
20%	27.38	9.64	4.86	18.20
30%	26.52	11.57	3.24	22.25
40%	27.60	1.85	2.02	29.72
50%	24.81	无	1.51	30.28

经过 1%乳液改性的方解石型纳米碳酸钙在 PP 中在 30%填充量时，力学性能下降幅度不大，加工性能显著提高。在添加量为 20%时，冲击韧性提高 30.3%。说明乳液原位改性后的方解石型碳酸钙在复合材料中填充量为 30%的情况下可以增强增韧。

表 7 5%木质素钠原位改性制备的纳米方解石型碳酸钙（实施例 4 制备）

5

不同组分填充 PP 的性能测试结果

碳酸钙添加量/%	拉伸强度 (MPa)	熔 融 指 数 (g/10min)	冲击韧性 (KJ/m ²)	弯 曲 强 度 (MPa)
0%	33.58	3.16	3.19	35.20
10%	32.21	4.80	5.49	40.00
20%	32.67	4.91	2.73	44.38
30%	30.88	4.68	2.38	48.03
40%	32.29	4.39	1.77	48.64
50%	29.49	1.94	1.66	41.35

经过 5%木质素钠改性的方解石型碳酸钙在 PP 中熔融指数改善明显，拉伸强度能得到较好保持，即使 40%的填充量时拉伸强度基本不变。添加量为 10%时冲击韧性提高 72.1%。

综上所述，无论是球霏石型碳酸钙还是方解石型碳酸钙，经过高分子改性剂改性后在 PP 中的应用性能都要优于未改性的碳酸钙，这样在增加碳酸钙的填充量时可以使得复合材料的性能不下降，大幅降低成本。这说明改性后碳酸钙的分散性能得到很大的改善。乳液改性的碳酸钙在复合材料冲击韧性上有较好改善作用，木质素钠改性的碳酸钙对复合材料拉伸强度改善作用较好，改性后的碳酸钙熔融指数都有明显提高，这使得复合材料更利于加工。在聚丙烯树脂材料中，方解石型碳酸钙作为填充粉体的力学性能要优于球霏石型碳酸钙。

在苯丙乳液中即使添加 40%质量的 1%乳液改性方解石碳酸钙，作为复合粘胶剂的拉伸强度下降不大，但复合胶黏剂成本可以显著降低。

本发明的上述实施例的描述时为了便于该技术领域的普通技术人员能够理解和应用本发明。熟悉本领域的人显然可以容易地对这些实施例作各种修改，并把在此说明的一般原理应

用到其它实施例中而不必经过创造性的劳动。因此，本发明不限于本次成果的实施例，本领域技术人员根据本发明的揭示，不脱离本发明范畴所做的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种以合成或天然高分子改性剂作为结晶控制模板剂和原位改性剂制备的纳米碳酸钙，所述纳米碳酸钙为方解石型纳米碳酸钙或球霏石型纳米碳酸钙，纳米碳酸钙为经过干燥的粉体或经过过滤洗涤的膏体；所述高分子改性剂为水溶性高分子改性剂或可形成乳液的高分子改性剂；所述高分子改性剂为亲水型高分子或亲油型高分子，包括但不限于苯丙乳液、木质素钠、纯丙乳液、硅纯丙乳液、氟纯丙乳液、聚乙烯醇、聚乙二醇、尿醛树脂、酚醛树脂、木质素磺酸盐或纤维素磺酸盐中的一种或多种。

2、根据权利要求1所述的纳米碳酸钙，其特征在于纳米碳酸钙为甘氨酸法或直接碳化法制备，其中甘氨酸法用5%苯丙乳液或10%木质素钠原位改性制得球霏石型碳酸钙，平均晶粒直径 d 均可控制在10nm以下，吸油值分别为80g/100g左右或105g/100g左右，比表面积 S 在 $20\text{m}^2/\text{g}$ 以上；所述直接碳化法用1%苯丙乳液或5%木质素钠原位改性制得方解石型碳酸钙，碳酸钙的平均晶粒直径 d 在25nm以下，比表面积 S 在 $30\text{m}^2/\text{g}$ 以上，吸油值分别为190g/100g左右或113g/100g左右；改性后的碳酸钙可以显著提高复合材料的加工性能，其中苯丙乳液改性的碳酸钙更适合增韧，木质素改性的碳酸钙更适合增强，根据复合材料的不同要求，增大用量降成本，灵活选择不同改性的碳酸钙用于增强或增韧。

3、根据权利要求1或2所述的纳米碳酸钙，其为方解石型纳米碳酸钙或球霏石型纳米碳酸钙，其中球霏石型纳米碳酸钙的平均晶粒直径 d 为5-10 nm，平均团聚体直径 D 为500-750 nm，方解石型纳米碳酸钙其平均晶粒直径 d 为15-25 nm，平均团聚体直径 D 为30-70 nm，优选的，对于球霏石型纳米碳酸钙， $60 \leq D/d \leq 80$ ，优选地， $70 \leq D/d \leq 75$ ，更优选地， $72.5 \leq D/d \leq 74.5$ ，对于方解石型纳米碳酸钙， $1 \leq D/d \leq 20$ ，优选地， $1 \leq D/d \leq 10$ ，更优选地， $1 \leq D/d \leq 5$ 。

4、一种使用合成或天然高分子改性剂原位改性制备纳米球霏石碳酸钙的方法，所述方法包括如下步骤：

向甘氨酸钙溶液中滴加高分子改性剂，搅拌下通入含有二氧化碳的气体或甘氨酸盐的二氧化碳吸收液，至pH值降为7.5为反应终点，将所得沉淀进行过滤、洗涤、干燥得到高分子表面改性的单晶尺寸10 nm以下的球霏石碳酸钙产品，优选的，高分子改性剂为木质素钠或苯丙乳液，苯丙乳液为苯乙烯-丙烯酸酯乳液，当高分子改性剂为木质素钠时，木质素钠的添加量为理论生成碳酸钙质量的5-15重量%，或者，当高分子改性剂为苯丙乳液时，苯丙乳液的添加量为理论生成碳酸钙质量的1-5重量%，滤液可循环利用，其中一部分滤液用于中和溶解电石渣或氢氧化钙以制备甘氨酸钙，一部分用于吸收烟道气中的二氧化碳以制备甘氨酸盐二氧化碳吸收液。

5、根据权利要求4所述的方法，其特征在于所述甘氨酸钙溶液的浓度为1 mol/L，甘氨酸与钙原料的摩尔比为2:1，其中钙以氢氧化钙计；所述甘氨酸盐为甘氨酸钠，甘氨酸钠溶液的浓度为1 mol/L左右，常温溶解。

6、根据权利要求4所述的方法，其特征在于所述方法包括如下步骤：

5 步骤（1）：将甘氨酸溶液与电石渣或熟石灰搅拌中和溶解，抽滤得到甘氨酸钙溶液；

步骤（2）：将甘氨酸与碱反应得到甘氨酸盐溶液，用于吸收烟道气中的二氧化碳或直接吸收二氧化碳，至pH7.5左右，得到甘氨酸盐二氧化碳混合液；

步骤（3）：向步骤（1）中的甘氨酸钙溶液中加入高分子改性剂，搅拌均匀；

10 步骤（4）：向步骤（3）溶液中加入步骤（2）的混合液或直接通入烟道气或二氧化碳气体混合搅拌下原位合成改性纳米碳酸钙，然后过滤得到纳米球霰石碳酸钙膏体产品，干燥得到粉体产品；

优选的，上述使用高分子改性剂原位改性制备纳米球霰石碳酸钙的方法中，所述方法还包括如下步骤（5）：

15 步骤（5）：将步骤（4）中过滤后的滤液循环使用，一部分滤液用于溶解电石渣或熟石灰得到提纯的甘氨酸钙溶液，另一部分滤液用来吸收利用烟道气中的CO₂，得到甘氨酸的二氧化碳吸收溶液，循环合成产品。

7、一种使用高分子原位改性制备纳米方解石型碳酸钙的方法，所述方法包括如下步骤：

20 向氢氧化钙浆液滴加高分子改性剂，通入二氧化碳或含有二氧化碳的烟道气，混合碳化直至溶液pH值降为7时停止反应，将所得沉淀进行抽滤、洗涤得到高分子改性的平均晶粒尺寸为20-25nm的方解石型碳酸钙膏体，干燥后得到粉体碳酸钙，其中，高分子改性剂为苯丙乳液时，苯丙乳液的添加量为理论生成碳酸钙质量的1%~5%，高分子改性剂为木质素钠时，木质素钠的添加量为理论生成碳酸钙质量的5%~10%。

8、根据权利要求7所述的方法，其特征在于所述方法包括如下步骤：

步骤（1）：将一定质量的氧化钙或氢氧化钙制成氢氧化钙浆液，搅拌混匀；

25 步骤（2）：向步骤（1）的氢氧化钙浆液中滴加高分子改性剂，得到含高分子的氢氧化钙浆液；所述高分子改性剂为苯丙乳液时，当苯丙乳液的固含量为50%时，苯丙乳液的添加量为理论生成碳酸钙质量的1%；

30 步骤（3）：向步骤（2）中的含高分子改性剂的氢氧化钙浆液中通入二氧化碳气体，搅拌进行碳化反应，直至溶液pH值降为7时停止反应，将所得沉淀进行抽滤、洗涤得到改性纳米方解石型碳酸钙膏体，干燥后得到粉体碳酸钙；

优选的，上述使用高分子原位改性制备纳米方解石型碳酸钙的方法中，步骤（1）中制成的氢氧化钙浆液浓度为 7%~10%，在常温下混合搅拌。

- 9、权利要求 1-8 任一项所述的纳米碳酸钙作为塑料、橡胶、涂料、密封剂、油墨、胶黏剂、沥青、纸张或复合材料的填料、添加剂或改性剂的用途，实现增加用量，降低成本和/或提高性能，优选地，所述性能为增强、增韧、增加粘结力中的一种或多种；或应用高分子改性剂制备纳米碳酸钙过程中有效控制晶体的长大；可作为商品直接售卖系列的碳酸钙膏体或系列碳酸钙粉体混合制备的复合材料母粒。
- 5

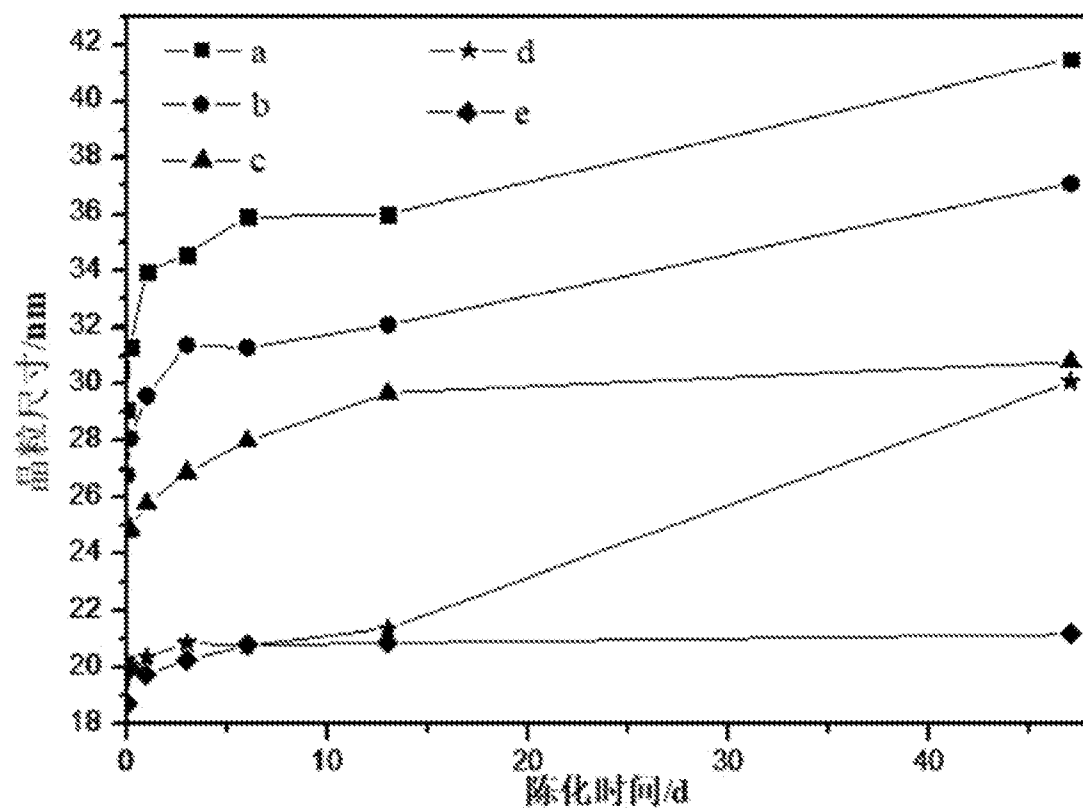


图 1

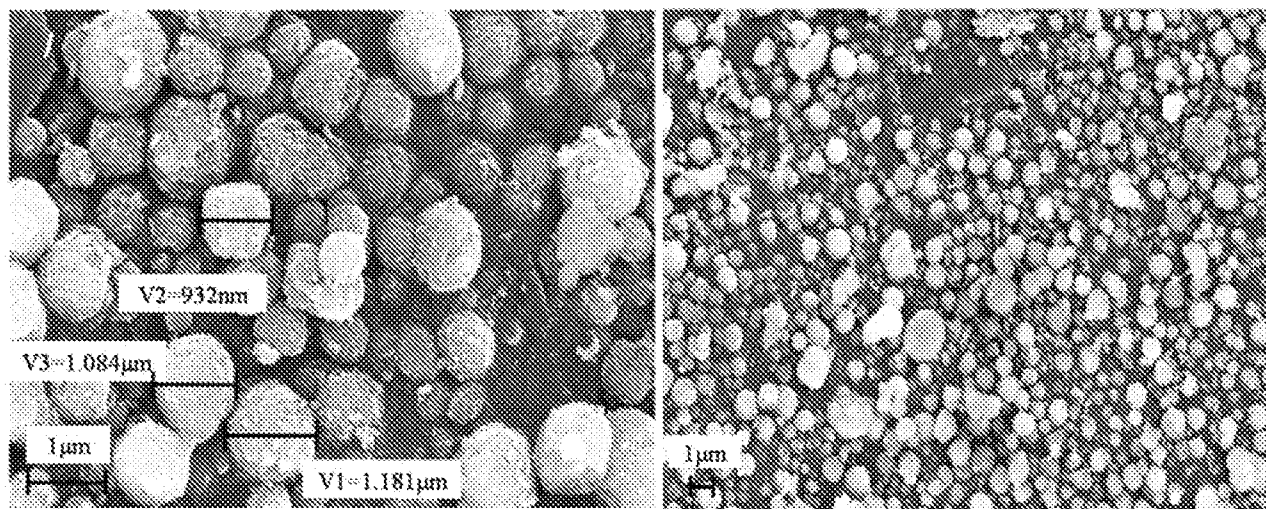


图 2

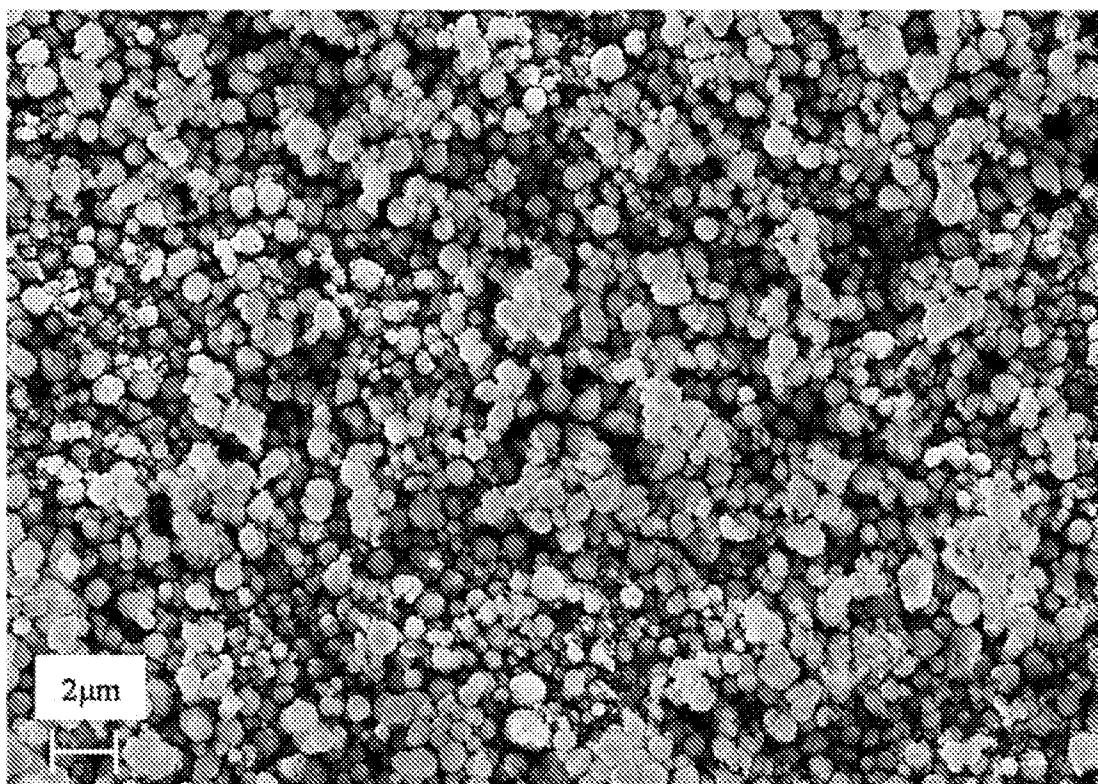


图 3

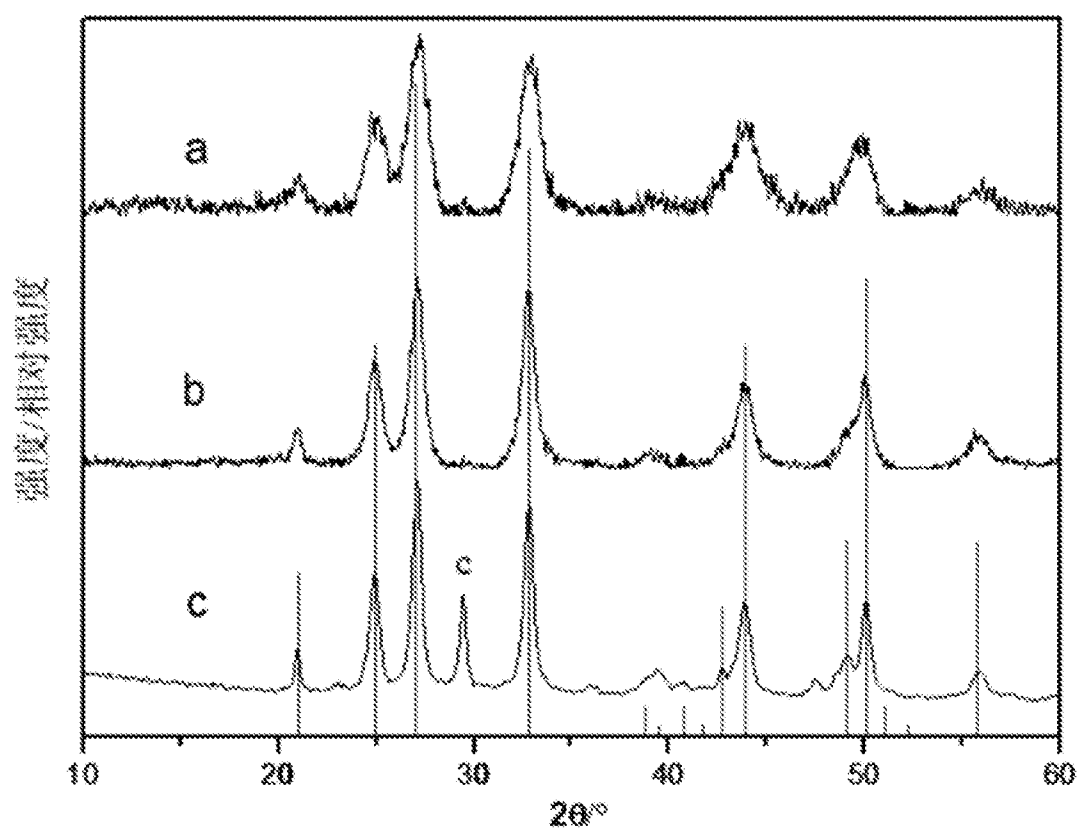


图 4

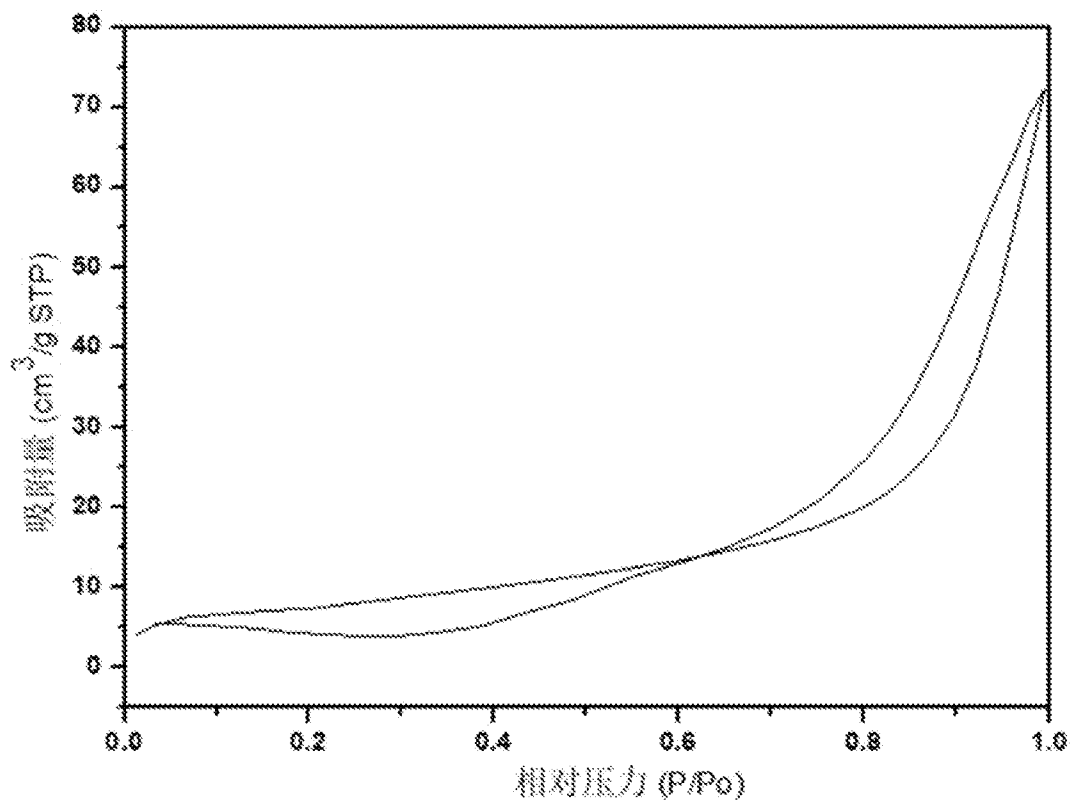


图 5

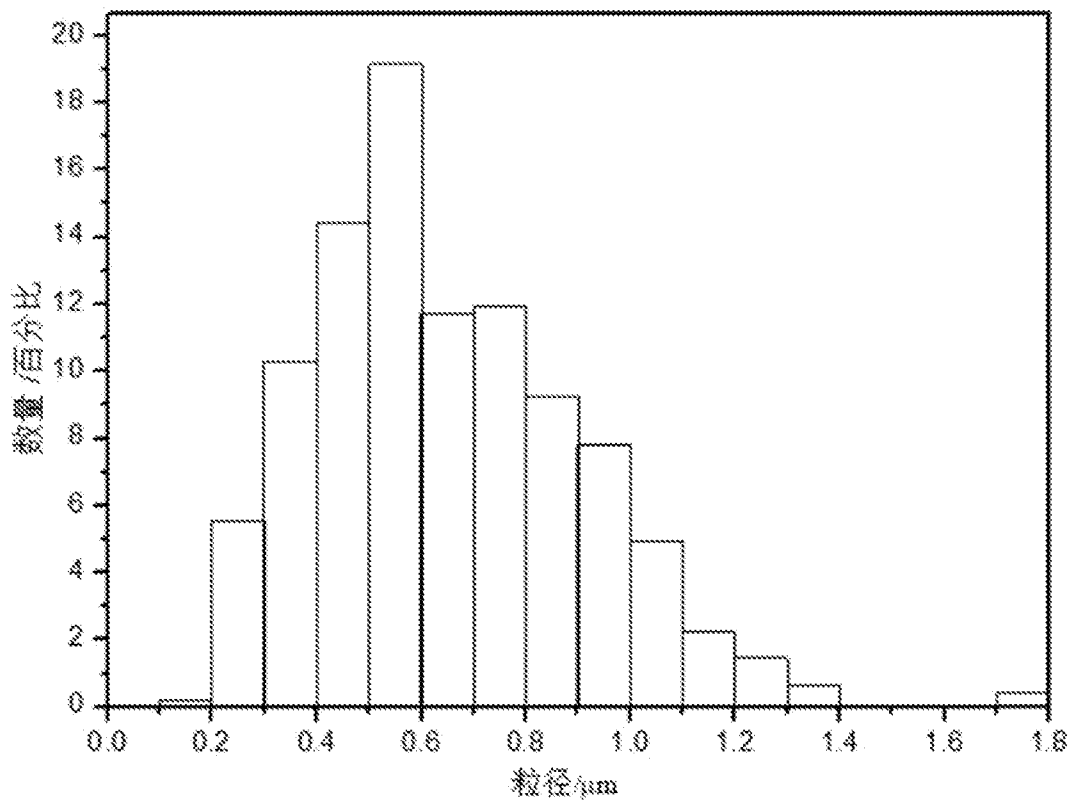


图 6

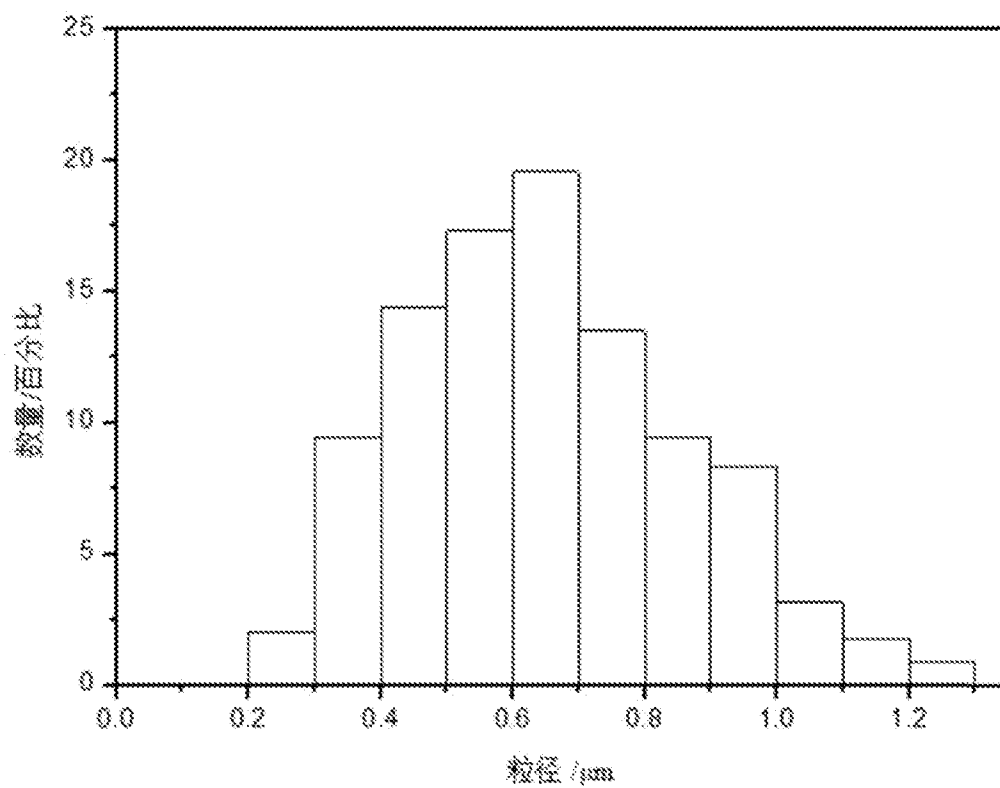


图 7

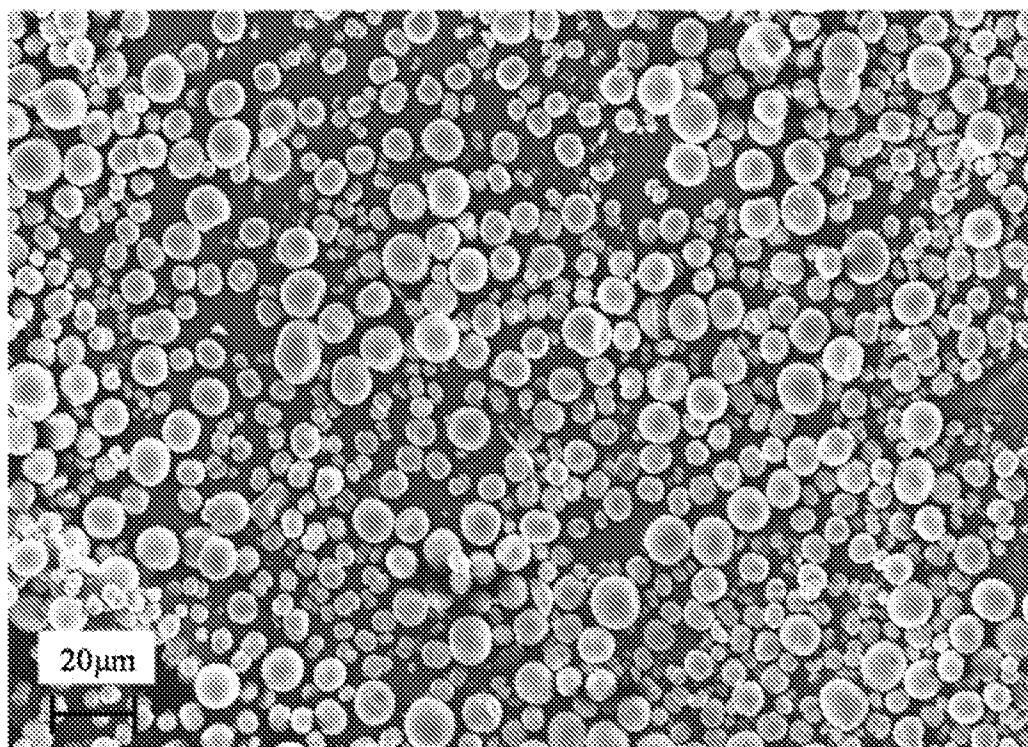


图 8

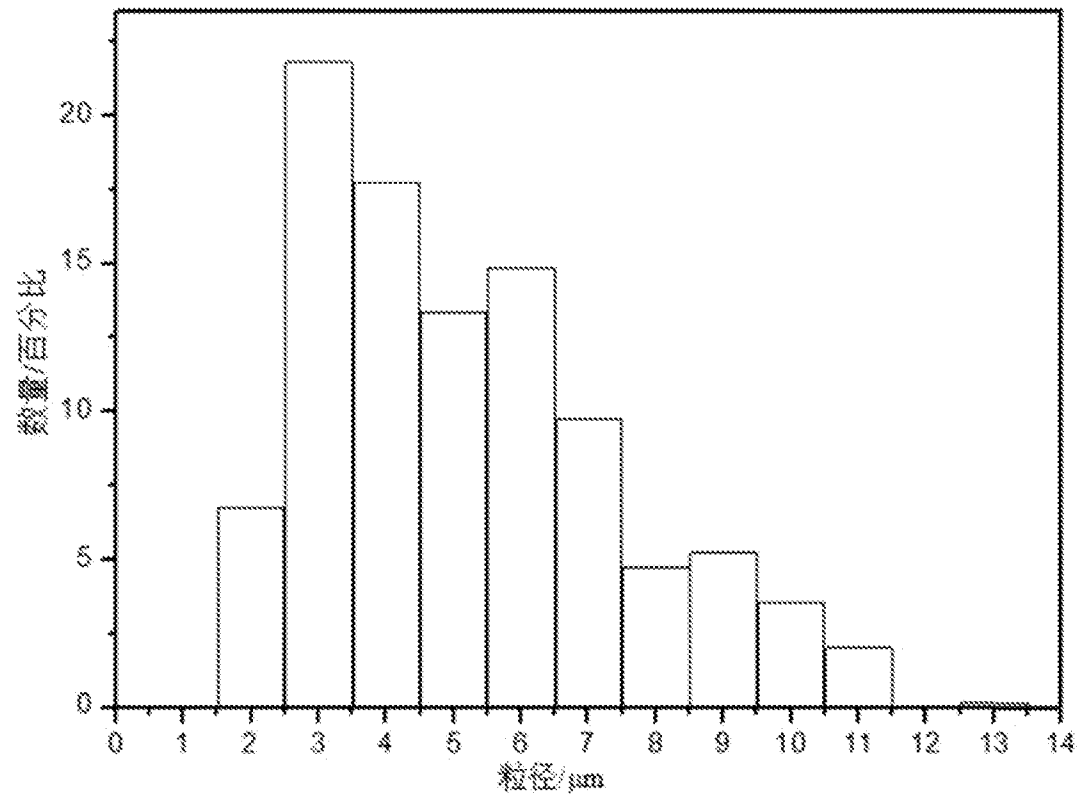


图 9

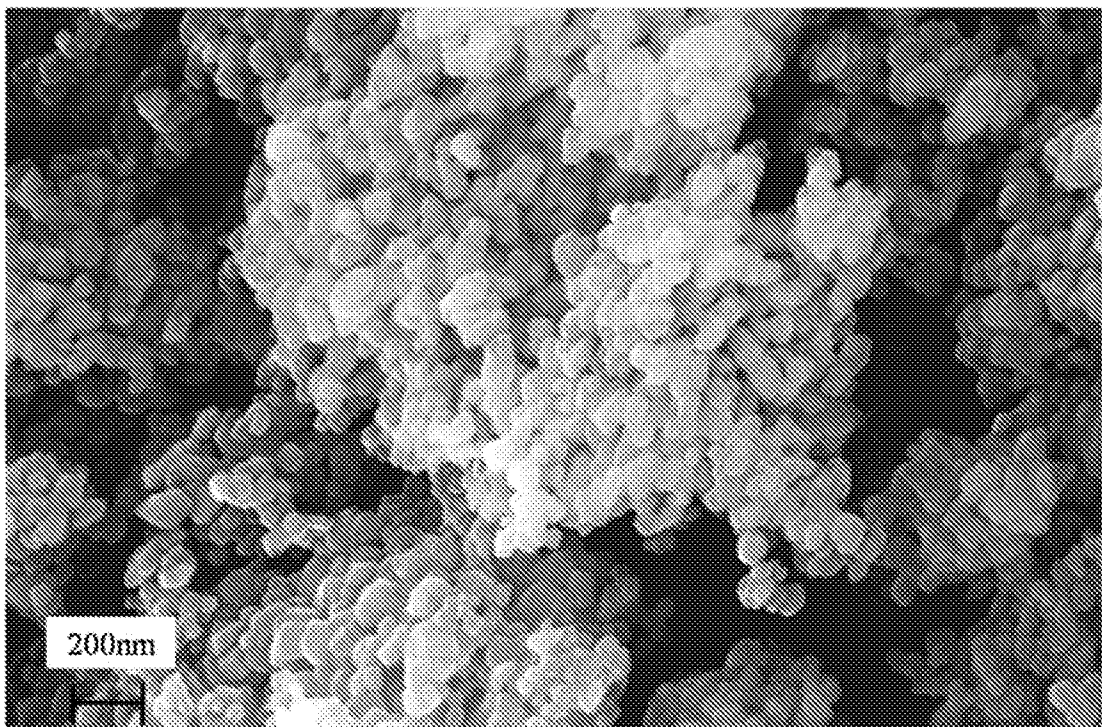


图 10

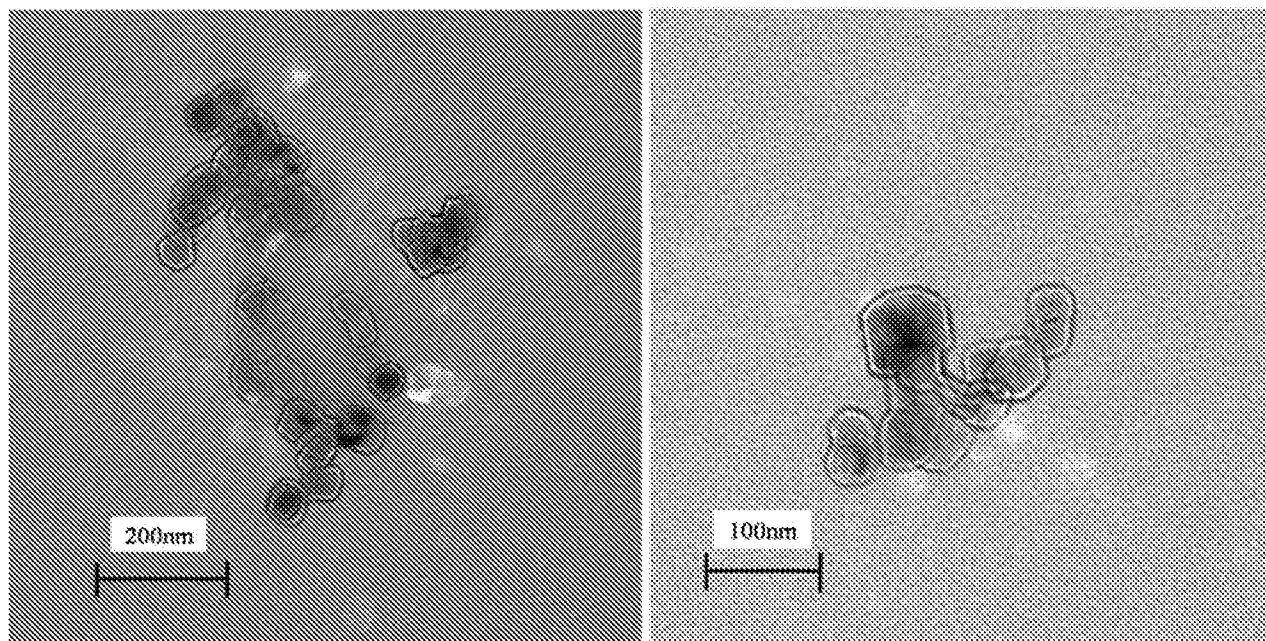


图 11

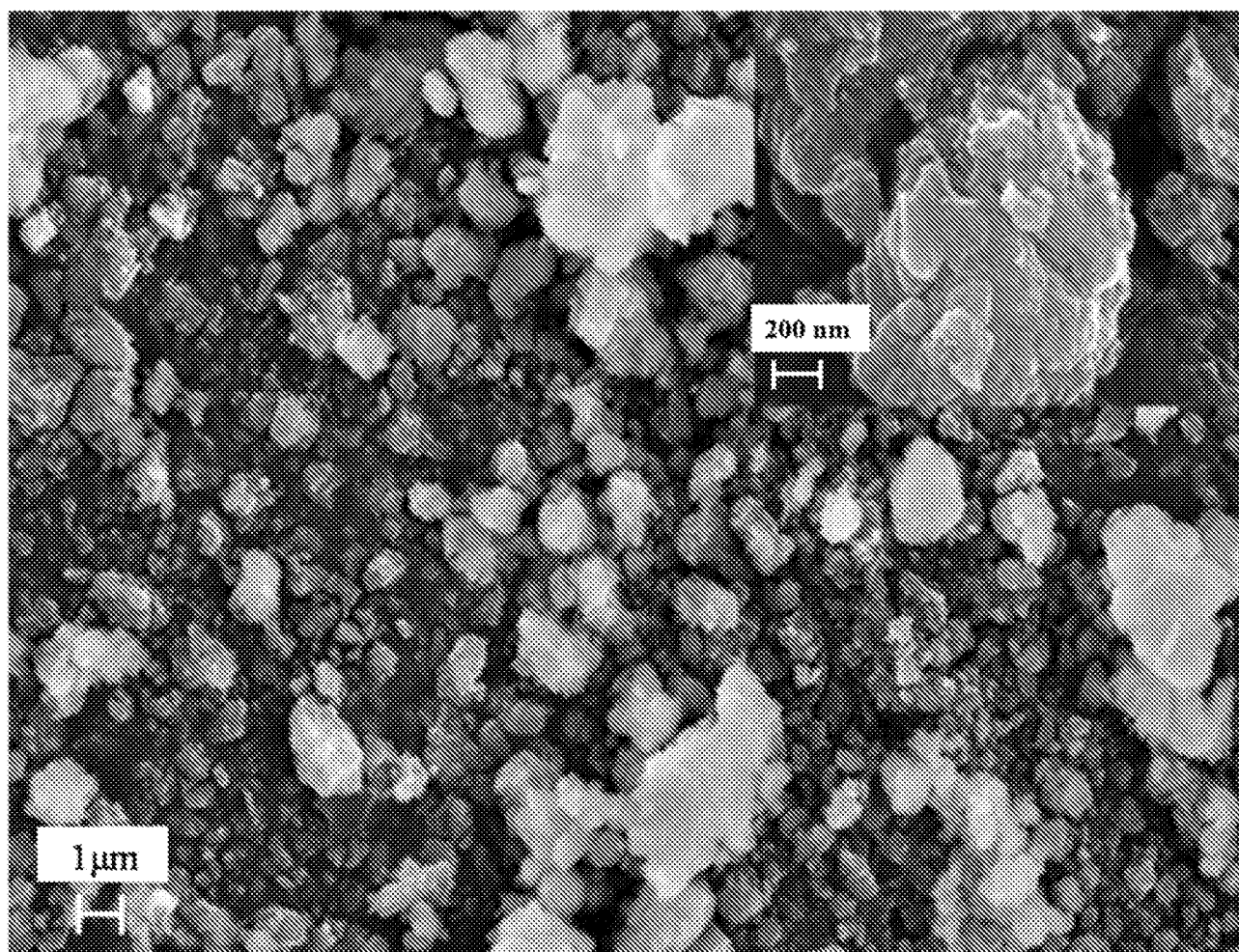


图 12

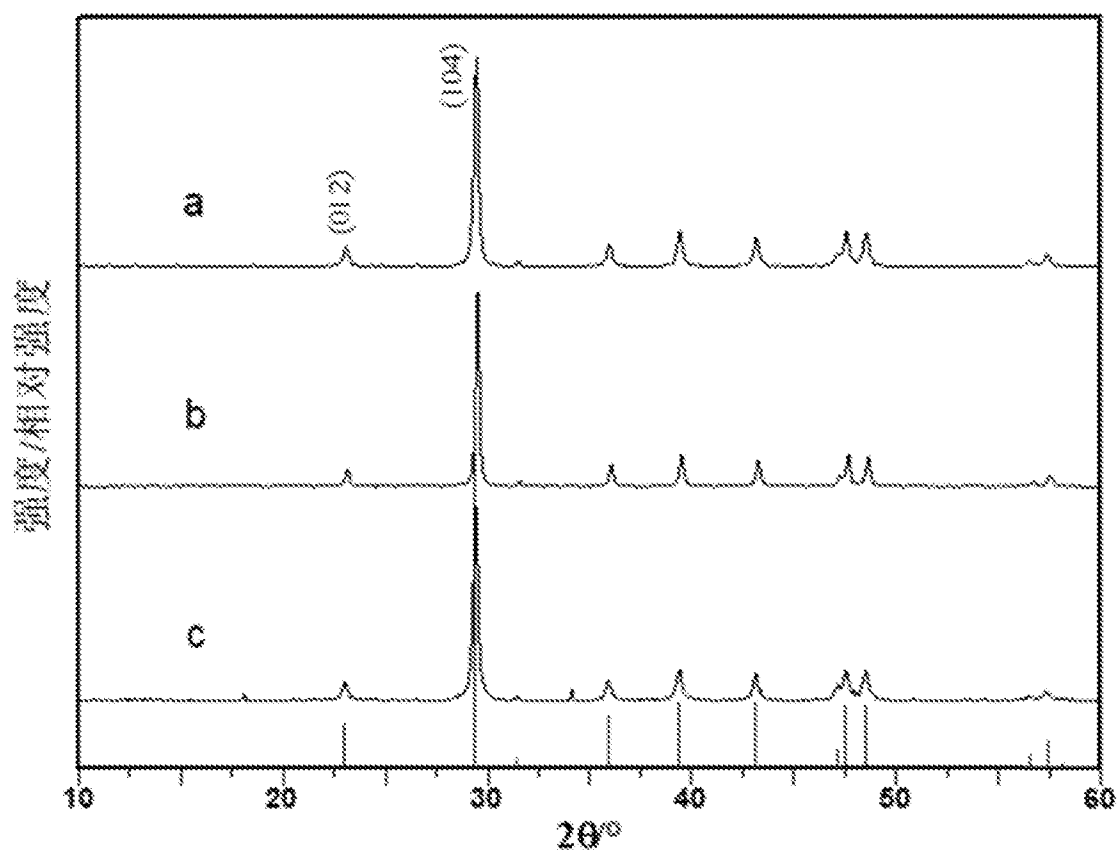


图 13

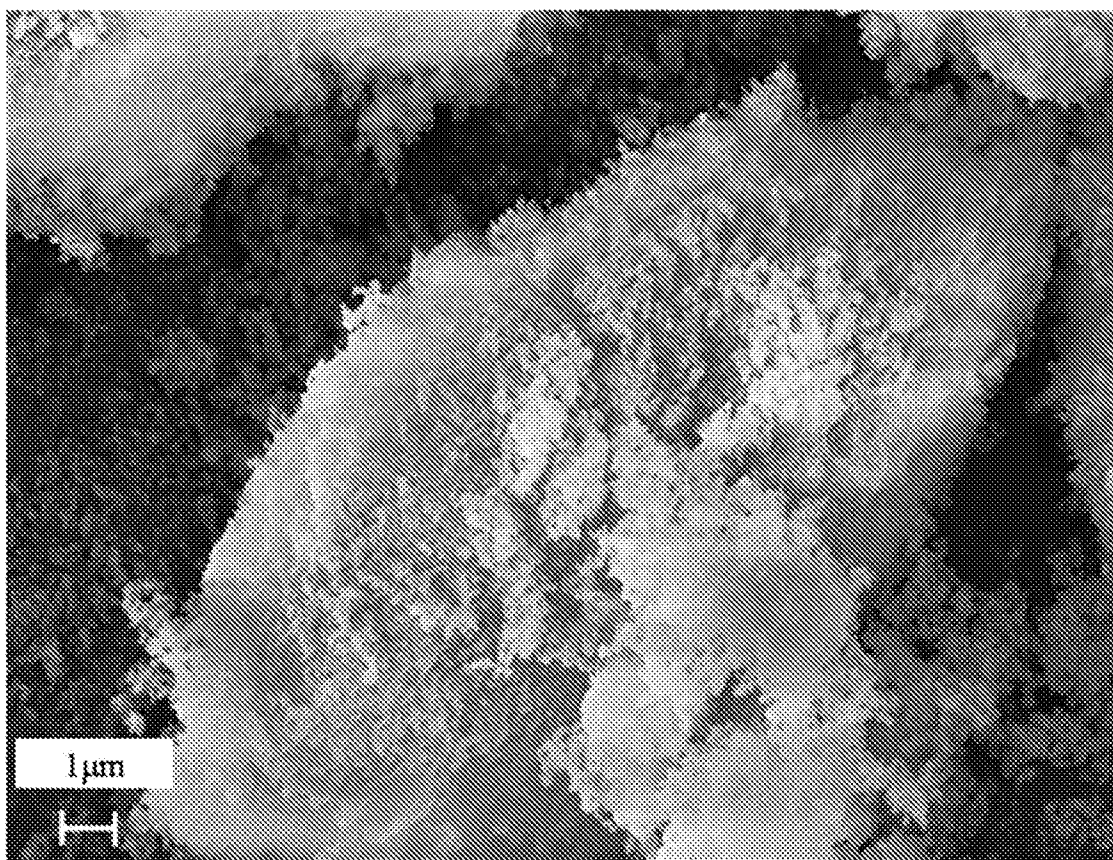


图 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/091134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09C 1/02(2006.01)i; C09C 3/10(2006.01)i; C01F 11/18(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09C1/-; C09C3/-; C01F11/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, PEODOC, WPI, CNKI: 氨基酸, 纳米, CaCO₃, 聚乙二醇, 聚合物, 碳酸钙, CO₂, 高分子, polymer+, 超细, 树脂, 乳液, 纤维素, 改性, 二氧化碳, 木质素, modifi+, 纳米, calcium carbonate, 聚乙烯醇, 甘氨酸, 表面活性剂, surface active, surfactant, polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, latex

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 108658114 A (BEIJING TH-UNIS INSIGHT CO., LTD.; XIAMEN UNIVERSITY; WUYI UNIVERSITY) 16 October 2018 (2018-10-16) description, paragraph 8	1-9
Y	CN 101293663 A (TH-UNIS INSIGHT CHEMICAL TECHNOLOGY CO.,LTD.) 29 October 2008 (2008-10-29) description, page 3, paragraphs 4, 5	4-6, 9
Y	王永周 等 (WANG, Yongzhou et al.). "纳米碳酸钙表面改性研究进展 (Modification research development on nanometer calcium carbonate surface)" 广东化工 (Guangdong Chemical Industry), Vol. 35, No. 10, 31 December 2008 (2008-12-31), pp. 42-47	1-9
PX	CN 109867986 A (UNIV XIAMEN et al.) 11 June 2019 (2019-06-11) entire description	1-9
A	EP 3505574 A1 (IMERYS USA INC) 03 July 2019 (2019-07-03) entire description	1-9
A	CN 101993104 A (BEIJING TH-UNIS INSIGHT CO., LTD.) 30 March 2011 (2011-03-30) entire description	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

05 December 2019

Date of mailing of the international search report

27 December 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/091134

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104520385 A (OMYA INTERNATIONAL AG) 15 April 2015 (2015-04-15) entire description	1-9
A	EP 3192837 A1 (OMYA INT AG) 19 July 2017 (2017-07-19) entire description	1-9
A	邓辉 等 (DENG, Hui et al.). "氨基酸盐二氧化碳吸收技术研究进展 (Review on Research of amino acid salts in CO2 capture)" <i>舰船防化 (Chemical Defence on Ships)</i> , No. 4, 31 December 2014 (2014-12-31), pp. 6-12	4-6, 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/091134

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108658114	A	16 October 2018	None			
CN	101293663	A	29 October 2008	CN	101293663	B	25 May 2011
CN	109867986	A	11 June 2019	None			
EP	3505574	A1	03 July 2019	WO	2019133488	A1	04 July 2019
CN	101993104	A	30 March 2011	None			
CN	104520385	A	15 April 2015	EP	2872569	B1	07 November 2018
				HR	P20160848	T1	23 September 2016
				SI	2872569	T1	30 April 2019
				ES	2584628	T3	28 September 2016
				SI	EP2684916	T1	31 August 2016
				US	9637637	B2	02 May 2017
				JP	2015529615	A	08 October 2015
				US	9650517	B2	16 May 2017
				WO	2014009403	A1	16 January 2014
				TW	I494381	B	01 August 2015
				PL	2684916	T3	31 March 2017
				TR	201901038	T4	21 February 2019
				AR	091733	A1	25 February 2015
				ES	2710366	T3	24 April 2019
				TW	201420689	A	01 June 2014
				CA	2877047	C	02 January 2018
				PH	12014502838	A1	23 February 2015
				MX	2015000380	A	10 April 2015
				US	2017009077	A1	12 January 2017
				CL	2015000036	A1	07 August 2015
				AU	2013288800	A1	29 January 2015
				EP	2684916	B1	27 April 2016
				PL	2872569	T3	30 April 2019
				PT	2684916	T	25 July 2016
				HU	E029716	T2	28 March 2017
				SI	2684916	T1	31 August 2016
				CA	2877047	A1	16 January 2014
				JP	6196670	B2	13 September 2017
				KR	20150034756	A	03 April 2015
				CN	104520385	B	07 December 2016
				EP	2872569	A1	20 May 2015
				BR	112015000335	A2	27 June 2017
				US	2015175806	A1	25 June 2015
				AU	2013288800	B2	01 October 2015
				UY	34903	A	28 February 2014
				KR	101740832	B1	26 May 2017
				RU	2616054	C2	12 April 2017
				EP	2684916	A1	15 January 2014
				RU	2015104794	A	27 August 2016
EP	3192837	A1	19 July 2017	CN	108473789	A	31 August 2018
				JP	2019503331	A	07 February 2019
				TW	201730110	A	01 September 2017
				WO	2017121661	A1	20 July 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/091134

A. 主题的分类 C09C 1/02(2006.01)i; C09C 3/10(2006.01)i; C01F 11/18(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C09C1/-; C09C3/-; C01F11/- 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNPAT, CNKI, PEODOC, WPI, CNKI:氨基酸, 纳米, CaCO ₃ , 聚乙二醇, 聚合物, 碳酸钙, CO ₂ , 高分子, polymer+, 超细, 树脂, 乳液, 纤维素, 改性, 二氧化碳, 木质素, modifi+, 纳米, calcium carbonate, 聚乙烯醇, 甘氨酸, 表面活性剂, surface active, surfactant, polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, latex																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108658114 A (北京紫光英力化工技术有限公司 厦门大学 武夷学院) 2018年 10月 16日 (2018 - 10 - 16) 说明书第8段</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101293663 A (北京清华紫光英力化工技术有限责任公司) 2008年 10月 29日 (2008 - 10 - 29) 说明书第3页第4、5段</td> <td>4-6, 9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>王永周等. “纳米碳酸钙表面改性研究进展” 广东化工, 第35卷, 第10期, 2008年 12月 31日 (2008 - 12 - 31), 第42-47页</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109867986 A (UNIV XIAMEN等) 2019年 6月 11日 (2019 - 06 - 11) 说明书全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 3505574 A1 (IMERYS USA INC) 2019年 7月 3日 (2019 - 07 - 03) 说明书全文</td> <td>1-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101993104 A (北京紫光英力化工技术有限公司) 2011年 3月 30日 (2011 - 03 - 30) 说明书全文</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 108658114 A (北京紫光英力化工技术有限公司 厦门大学 武夷学院) 2018年 10月 16日 (2018 - 10 - 16) 说明书第8段	1-9	Y	CN 101293663 A (北京清华紫光英力化工技术有限责任公司) 2008年 10月 29日 (2008 - 10 - 29) 说明书第3页第4、5段	4-6, 9	Y	王永周等. “纳米碳酸钙表面改性研究进展” 广东化工, 第35卷, 第10期, 2008年 12月 31日 (2008 - 12 - 31), 第42-47页	1-9	PX	CN 109867986 A (UNIV XIAMEN等) 2019年 6月 11日 (2019 - 06 - 11) 说明书全文	1-9	A	EP 3505574 A1 (IMERYS USA INC) 2019年 7月 3日 (2019 - 07 - 03) 说明书全文	1-9	A	CN 101993104 A (北京紫光英力化工技术有限公司) 2011年 3月 30日 (2011 - 03 - 30) 说明书全文	1-9
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
Y	CN 108658114 A (北京紫光英力化工技术有限公司 厦门大学 武夷学院) 2018年 10月 16日 (2018 - 10 - 16) 说明书第8段	1-9																					
Y	CN 101293663 A (北京清华紫光英力化工技术有限责任公司) 2008年 10月 29日 (2008 - 10 - 29) 说明书第3页第4、5段	4-6, 9																					
Y	王永周等. “纳米碳酸钙表面改性研究进展” 广东化工, 第35卷, 第10期, 2008年 12月 31日 (2008 - 12 - 31), 第42-47页	1-9																					
PX	CN 109867986 A (UNIV XIAMEN等) 2019年 6月 11日 (2019 - 06 - 11) 说明书全文	1-9																					
A	EP 3505574 A1 (IMERYS USA INC) 2019年 7月 3日 (2019 - 07 - 03) 说明书全文	1-9																					
A	CN 101993104 A (北京紫光英力化工技术有限公司) 2011年 3月 30日 (2011 - 03 - 30) 说明书全文	1-9																					
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td style="vertical-align: top;"> “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																			
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																						
国际检索实际完成的日期 2019年 12月 5日		国际检索报告邮寄日期 2019年 12月 27日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 陈春淳 电话号码 86-(010)-53962329																					

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104520385 A (OMYA国际股份公司) 2015年 4月 15日 (2015 - 04 - 15) 说明书全文	1-9
A	EP 3192837 A1 (OMYA INT AG) 2017年 7月 19日 (2017 - 07 - 19) 说明书全文	1-9
A	邓辉等. “氨基酸盐二氧化碳吸收技术研究进展” 舰船防化, 第4期, 2014年 12月 31日 (2014 - 12 - 31), 第6-12页	4-6, 9

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/091134

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	108658114	A	2018年 10月 16日	无	
CN	101293663	A	2008年 10月 29日	CN 101293663	B 2011年 5月 25日
CN	109867986	A	2019年 6月 11日	无	
EP	3505574	A1	2019年 7月 3日	WO 2019133488	A1 2019年 7月 4日
CN	101993104	A	2011年 3月 30日	无	
CN	104520385	A	2015年 4月 15日	EP 2872569	B1 2018年 11月 7日
				HR P20160848	T1 2016年 9月 23日
				SI 2872569	T1 2019年 4月 30日
				ES 2584628	T3 2016年 9月 28日
				SI EP2684916	T1 2016年 8月 31日
				US 9637637	B2 2017年 5月 2日
				JP 2015529615	A 2015年 10月 8日
				US 9650517	B2 2017年 5月 16日
				WO 2014009403	A1 2014年 1月 16日
				TW 1494381	B 2015年 8月 1日
				PL 2684916	T3 2017年 3月 31日
				TR 201901038	T4 2019年 2月 21日
				AR 091733	A1 2015年 2月 25日
				ES 2710366	T3 2019年 4月 24日
				TW 201420689	A 2014年 6月 1日
				CA 2877047	C 2018年 1月 2日
				PH 12014502838	A1 2015年 2月 23日
				MX 2015000380	A 2015年 4月 10日
				US 2017009077	A1 2017年 1月 12日
				CL 2015000036	A1 2015年 8月 7日
				AU 2013288800	A1 2015年 1月 29日
				EP 2684916	B1 2016年 4月 27日
				PL 2872569	T3 2019年 4月 30日
				PT 2684916	T 2016年 7月 25日
				HU E029716	T2 2017年 3月 28日
				SI 2684916	T1 2016年 8月 31日
				CA 2877047	A1 2014年 1月 16日
				JP 6196670	B2 2017年 9月 13日
				KR 20150034756	A 2015年 4月 3日
				CN 104520385	B 2016年 12月 7日
				EP 2872569	A1 2015年 5月 20日
				BR 112015000335	A2 2017年 6月 27日
				US 2015175806	A1 2015年 6月 25日
				AU 2013288800	B2 2015年 10月 1日
				UY 34903	A 2014年 2月 28日
				KR 101740832	B1 2017年 5月 26日
				RU 2616054	C2 2017年 4月 12日
				EP 2684916	A1 2014年 1月 15日
				RU 2015104794	A 2016年 8月 27日
EP	3192837	A1	2017年 7月 19日	CN 108473789	A 2018年 8月 31日
				JP 2019503331	A 2019年 2月 7日
				TW 201730110	A 2017年 9月 1日
				WO 2017121661	A1 2017年 7月 20日