



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103665937 B

(45) 授权公告日 2015. 07. 01

(21) 申请号 201310625685. 4

(56) 对比文件

(22) 申请日 2013. 11. 28

CN 102161841 A, 2011. 08. 24, 全文.

CN 102803402 A, 2012. 11. 28, 全文.

(73) 专利权人 广西华纳新材料科技有限公司
地址 530100 广西壮族自治区南宁市武鸣县
甘圩镇甘圩街 29 号

审查员 孙捷

(72) 发明人 颜干才 韦力 龙小娥 荣权
熊文 苏素娟 朱勇

(74) 专利代理机构 广西南宁汇博专利代理有限
公司 45114

代理人 邹超贤

(51) Int. Cl.

C09C 1/02(2006. 01)

C09C 3/06(2006. 01)

C09C 3/12(2006. 01)

C09C 3/08(2006. 01)

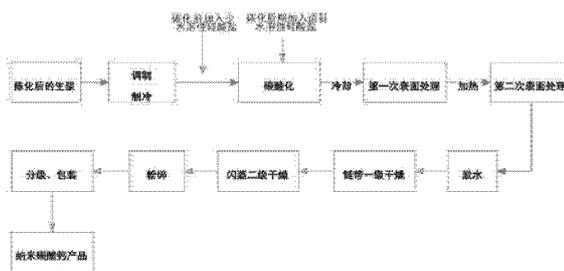
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

一种中高档硅酮密封胶专用纳米碳酸钙的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种中高档硅酮密封胶专用纳米碳酸钙的制备方法。该方法包括调浆、碳化、一次表面处理、二次表面处理、脱水及干燥工序,所采用的技术方案为:利用少量的水溶性硅酸盐,控制二氧化硅在碳酸钙表面的包覆程度,从而可有效调节碳酸钙的加工性能与触变性能;另外针对不同的表面性质,采用了不同的湿法改性工艺,改性效果更突出,产品填充硅酮密封胶应用时,可获得良好的触变性能、加工性能、补强性能和粘结性能,提高了硅酮密封胶产品的质量,工艺简单可行,生产成本低,具有较好的经济效益和社会效益。



1. 一种中高档硅酮密封胶专用纳米碳酸钙的制备方法,包括调浆、碳化、一次表面处理、二次表面处理、脱水及干燥工序,其特征在于:该方法包括以下步骤:

(1) 将精制、陈化 36-72h 后的石灰乳进行稀释,比重调至 1.050-1.065,控制温度为 18—25℃,然后输送到带有搅拌的鼓泡碳化塔;

(2) 碳化前加入 0.02-0.5% 的水溶性硅酸盐,搅拌均匀后开始通入净化、冷却后的窑气进行碳酸化反应,窑气流量为 6-10m³/h,二氧化碳体积含量为 25-35%,当反应液 pH 降到 9.0±0.5,反应液温度也相应地停留在 50±5℃ 范围内时,立即终止窑气的通入,然后在碳化塔中加入 0.3-1.5% 的水溶性硅酸盐,搅拌 0.2-1.0h 后,浆液 pH 重新上升到 9.0-12.0,继续通入窑气,同时将窑气流量下调至 2-5m³/h,当反应液 pH 下降到 7.0±0.2 时,停止通入窑气,碳酸化反应完成;

(3) 将步骤(2) 所得的反应浆液经过板式换热器输送至表面处理池,温度调整为 20—35℃,加入第一类经 A 试剂稀释至浓度为 10-16% 的表面处理剂,总加入量为碳酸钙干基的 0.5-1.5%,搅拌 0.5-1h,进行第一次表面处理;

(4) 将步骤(3) 调配的浆液加热至 65-75℃,然后加入第二次表面处理剂脂肪酸的皂化液,搅拌 0.5-1h;

(5) 将步骤(4) 处理后碳酸钙进行压滤脱水处理,然后分别经过链带烘箱和闪蒸炉,粉碎,分级,包装,即得到本发明的专用纳米碳酸钙产品;

所述的水溶性硅酸盐为硅酸钠、硅酸钾、偏硅酸钠,添加量按碳酸钙干基计,两次加入总量为 0.5-2.0%;

所述的第一类表面处理剂是 KH-550 或 KH-560 或两者任意比例的混合物;

所述的第二类表面处理剂是脂肪酸的皂化液,所述的脂肪酸主要为碳链中碳原子数目 $16 \leq C \leq 22$ 的棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山嵛酸,其中 C18 含量 $\geq 50\%$, C16 含量 $\leq 20\%$, C20-C22 含量 10-30%,其用量为碳酸钙干基的 2.0-3.5%,浓度为 10-20%,氢氧化钠用量为脂肪酸用量的 10-17%,皂化温度为 90℃;

所述的 A 试剂由工业酒精、十八硫醇、季戊四醇四 -3- 巯基丙酸酯组成,质量比为: 30:2:2-30:8:8。

一种中高档硅酮密封胶专用纳米碳酸钙的制备方法

[0001] 技术领域：

[0002] 本发明涉及纳米碳酸钙制造技术，尤其是一种中高档硅酮密封胶专用纳米碳酸钙的制备方法。

[0003] 背景技术：

[0004] 纳米碳酸钙普遍应用于硅酮密封胶行业，可部分取代或全部取代价格昂贵的白炭黑补强填料，但碳酸钙作为一种功能性填料进行补强密封胶时，同样存在不少缺陷。

[0005] 首先是碳酸钙粒子容易团聚的问题。由于纳米碳酸钙粒径极小，表面能很大，在干燥过程与应用过程中非常容易出现硬团聚。这种硬团聚颗粒在硅酮胶捏合过程中仍无法分散解聚，导致在产品分散不均匀，容易造成应力集中，严重的话甚至会影响硅酮胶产品的外观质量。目前，解决团聚的问题主要是通过表面处理进行。当纳米碳酸钙表面包覆处理剂不足或者不均匀时，碳酸钙之间的团聚就比较明显，很难与硅酮胶相容，会出现分散困难、混炼时难“吃粉”、捏合时间延长等问题。然而，当纳米碳酸钙表面处理剂过量，同样会对硅酮胶的生产产生不利影响，且还会影响其粘结性能。

[0006] 其次，碳酸钙粒子大小与形貌对硅酮胶的补强性能影响很大。一般来说，碳酸钙形貌越规整，粒子越小，补强性能越突出，粘结性能也越好。然而随着粒子尺寸的减小，硅酮胶产品的加工性能会严重下降，产品加工时粘度变大，对产品分散不利。此外，随着碳酸钙粒径的减小，也会导致硅酮胶产品的光泽性下降。

[0007] 此外，纳米碳酸钙填料的水分含量对硅酮胶的生产与贮存稳定性也有很大影响。目前工业上通常采用链带式单级干燥，但由于干燥温度偏高，而表面处理所用的有机物热稳定性差，在干燥过程中容易发生焦化，使活性剂全部或部分失去活性，加剧了碳酸钙粒子之间的团聚。

[0008] 中国发明专利 CN 101863503 公开了一种可供高档硅酮胶应用的纳米碳酸钙制备方法。该方法在碳化初期采用蔗糖作为晶型控制剂，碳化后期则以硫酸作为晶型调节剂，并且经过三次表面处理，两次粉碎的工艺，虽然可以有效改善产品的分散性、触变性、粘结性等性能，但该制备工艺复杂，处理成本高，而且碳化初期加入蔗糖容易导致凝胶化现象，还会影响产品白度，工业应用性欠佳。

[0009] 发明专利 CN 102491397 公开了一种硅酮密封胶专用纳米碳酸钙 SCC-2 的制备方法。该方法也是以蔗糖作为晶型控制剂，采用脂肪酸与椰子油配比的常温活化技术进行表面处理，产品具有较低的吸油值和较高的堆积比重，在聚合物中有较好的分散性。但是该方法制备的纳米碳酸钙触变性不好，白度低，不适合中、高档硅酮胶使用。

[0010] 中国发明专利 CN 101570342 提供了一种利用低品位石灰石湿法制备硅酮密封胶专用高白度纳米碳酸钙的方法。采用的技术方案为：将石灰石煅烧与破碎，制成氧化钙；分级筛选，优质的氧化钙则进入下一道工序；取优质氧化钙通过消化、除铁、化学增白、保温陈化、控制温度和浓度、添加晶形控制剂进行鼓泡碳化、二次陈化，再二次碳化，湿法二次改性，最后压滤脱水、干燥、粉碎、分级、包装，得到所需的碳酸钙产品。该方法虽然能够有效提高碳酸钙的白度，但是新增设备成本高，且产品触变性不佳，难以满足中高档硅酮密封胶的

需求。

[0011] 中国发明专利 CN 101475759 公开了一种实用的制备高触变性表面处理纳米碳酸钙的方法。该方法主要是采用长链脂肪酸作为表面处理剂,其中 C18-C20 含量大于 50%。该方法所获得的碳酸钙粉体分散效果较好,具有较好的触变性,但应用于硅酮胶时流动性较差,加工性能不好,极大影响了该产品在密封胶行业的应用。

[0012] 中国发明专利 CN 101225245 提供了一种核壳型二氧化硅包覆纳米碳酸钙的制备方法。该方法主要是在碳化结束后加入硅酸盐,然后用水溶性偶联剂和有机酸对其进行表面处理,该产品具有良好的耐酸性和分散性。然而,有机酸与碳酸钙表面上的二氧化硅结合力较差,改性后容易析出。而水溶性偶联剂对硅酮密封胶基材的偶合效果也不好,导致力学性能下降。另外,添加大量的硅酸盐,虽然可以在碳酸钙表面形成较为均匀的包覆膜,但同时也会损失流动性能。同样,发明专利 CN 102796401 也是存在类似的问题,该方法仅是采用常规的脂肪酸处理,包覆较为均匀的产品虽然具有较好的触变性,但是同样会导致加工性能的下降。

[0013] 纵观这些专利和方法,目前国内生产的纳米碳酸钙始终难以满足中、高档硅酮密封胶的需求。而本发明生产的产品则可以有效解决这些不足和缺陷。

[0014] 发明内容:

[0015] 本发明的目的在于针对上述问题提供一种具有优异触变性能、加工性能和补强性能,能满足中、高档硅酮胶使用需求的中、高档硅酮密封胶专用纳米碳酸钙的制备方法。

[0016] 本发明是基于以下原理实现的:为了有效提高碳酸钙粒子与硅酮胶之间界面的相互作用,在碳酸钙表面引入了二氧化硅。具体来说是在碳化阶段加入水溶性硅酸盐,但与国内外现有的技术不同(主要是在碳化结束后一次性添加硅酸盐)。方法是将水溶性硅酸盐分两次添加,第一次在碳化前添加,添加量 $\leq 0.5\%$ (以碳酸钙干基计,下同),主要是抑制碳酸过程的凝胶化作用,使产品粒子的分散性更加,且少量水溶性硅酸盐不会影响碳酸化过程粒子晶体的生长;第二次在碳化程度为 90—95% 的时候添加,添加量 $\leq 1.5\%$ 。两次水溶性硅酸盐的添加量严格控制在 $\leq 2.0\%$ 之内,使在碳酸钙表面形成的二氧化硅不能完全包覆碳酸钙,从而有效控制碳酸钙的触变性能与加工性能。另外,针对这种半包覆复合材料,我们采用不同于已有的表面处理技术。首先,针对碳酸钙表面形成的二氧化硅,采用 KH-550、KH-560 硅烷偶联剂进行湿法处理,这类改性剂对二氧化硅的结合力最强,改性后不易析出。众所周知,KH-550、KH-560 硅烷偶联剂极容易发生水解缩聚,几乎不能用于湿法改性。本发明的最大创新点就在于能成功地将这类改性剂用于粉体的湿法改性,具体是:通过严格控制浆液的 pH 值、浆液的温度、合适的水解抑制剂,能有效地阻止该类改性剂的水解和缩聚过程。而针对未包覆的碳酸钙,则是采用脂肪酸的皂化液进行表面二次湿法处理。

[0017] 本发明的技术方案是这样实现的:

[0018] 一种中高档硅酮密封胶专用纳米碳酸钙的制备方法,包括调浆、碳化、一次表面处理、二次表面处理、脱水及干燥工序,其工艺步骤为:

[0019] (1) 将精制、陈化 36—72h 后的石灰乳进行稀释,比重调至 1.050—1.065,控制温度为 18—25℃,然后输送到带有搅拌的鼓泡碳化塔。

[0020] (2) 碳化前加入 0.02—0.5% 的水溶性硅酸盐,搅拌均匀后开始通入净化、冷却后的窑气进行碳酸化反应,窑气流量为 6—10m³/h,二氧化碳体积含量为 25—35%,当反应液

pH 降到 9.0 ± 0.5 , 反应液温度也相应地停留在 $50 \pm 5^\circ\text{C}$ 范围内时, 立即终止窑气的通入, 然后在碳化塔中加入 0.3—1.5% 的水溶性硅酸盐, 搅拌 0.2—1.0h 后, 浆液 pH 重新上升到 9.0—12.0, 然后再继续通入窑气, 同时将窑气流量下调至 $2\text{—}5\text{m}^3/\text{h}$, 当反应液 pH 下降到 7.0 ± 0.2 时, 停止通入窑气, 碳酸化反应完成;

[0021] (3) 将步骤(2)所得到的反应浆液经过板式换热器输送至表面处理池, 温度调整为 $20\text{—}35^\circ\text{C}$, 加入第一类经 A 试剂稀释至浓度为 10—16% 的表面处理剂, 总加入量为碳酸钙干基的 0.5—1.5%, 搅拌 0.5—1h;

[0022] (4) 将步骤(3)调配的浆液加热至 $65\text{—}75^\circ\text{C}$, 然后加入第二类表面处理剂脂肪酸的皂化液, 搅拌 0.5—1h;

[0023] (5) 将步骤(4)处理后碳酸钙进行压滤脱水处理, 然后分别经过链带烘箱和闪蒸炉, 粉碎, 分级, 包装, 即得到本发明的专用纳米碳酸钙产品。

[0024] 以上所述的水溶性硅酸盐为硅酸钠、硅酸钾、偏硅酸钠物质, 添加量以碳酸钙干基计, 两次加入总量为 0.5—2.0%。

[0025] 以上所述的窑气中, CO_2 的体积浓度为 25—35%。

[0026] 以上所述的脂肪酸的皂化液配制如下: 脂肪酸总量为碳酸钙干基的 2.0—3.5%, 浓度为 10—20%, 氢氧化钠用量为脂肪酸用量的 10—17%, 皂化温度为 90°C 。

[0027] 以上所述的第一类表面处理剂是 KH-550 或 KH-560 或两者任意比例的混合物。

[0028] 以上所述的 A 试剂由工业酒精、十八硫醇、季戊四醇四-3-巯基丙酸酯组成, 质量比为 30:2:2—30:8:8;

[0029] 以上所述的第二类表面处理剂是脂肪酸的皂化液, 所述的脂肪酸主要为脂肪链中碳原子数目 $16 \leq C \leq 22$ 的棕榈酸、硬脂酸、花生酸、山嵛酸, 其中 C18 含量 $\geq 50\%$, C16 含量 $\leq 20\%$, C20—C22 含量 $\leq 30\%$, 其用量为碳酸钙干基的 2.0—3.5%, 浓度为 10—20%, 氢氧化钠用量为脂肪酸用量的 10—17%, 皂化温度为 90°C 。

[0030] 本方法制备的专用纳米碳酸钙的粒子在 40—80nm 之间, 立方状, 比表面积大于 $20\text{m}^2/\text{g}$, 且无团聚现象; 本专用纳米碳酸钙应用在硅酮密封胶时具有良好的触变性、加工性、粘结性与耐水性。

[0031] 本发明的特点:

[0032] 1. 常规二氧化硅包覆碳酸钙复合材料制备过程中, 都是在碳化结束后 ($\text{pH} \leq 7.0$) 才添加水溶性硅酸盐, 然而在低 pH 环境下, 二氧化硅粒子生长速度较快, 导致包覆层的厚度增加, 而且容易从碳酸钙表面脱落。本发明为了克服这一缺点, 优选在碳化程度为 90—95% 的时候添加水溶性硅酸盐, 一方面在高 pH 环境可以抑制二氧化硅晶体的生长, 另一方面使生成的包覆层与碳酸钙结合得更紧密。

[0033] 2. 本发明严格控制水溶性硅酸盐的添加量, 使得二氧化硅在碳酸钙表面不能形成完整包覆, 从而可以有效调整碳酸钙的触变性能与加工性能。

[0034] 3. 本发明针对二氧化硅和碳酸钙分别选用不同改性剂进行湿法处理, 针对性更强, 补强效果更佳。

[0035] 4. 针对 KH-550、KH-560 这类改性剂容易水解缩聚的缺点, 我们通过调整碳酸钙浆液的温度、pH, 以及选取了合适的硫醇类抑制剂, 有效地阻止了该类改性剂的水解缩聚, 使其能够成功应用于湿法改性, 这也是本发明的一个重大创新点。

[0036] 5、本发明工艺简单可行,生产成本低,具有较好的经济效益和社会效益。

[0037] 附图说明:

[0038] 图1为本发明的生产工艺流程图示意图。

[0039] 具体实施方式:

[0040] 以下通过实例对本发明的实施方式进行具体的叙述,但实施例并不限制本发明的保护范围。

[0041] 实施例1

[0042] 将精制、陈化48h后的石灰乳进行稀释,比重调至1.060,控制温度为20℃,然后输送到带有搅拌的鼓泡碳化塔。碳化前加入0.03%的硅酸钠,搅拌均匀后开始通入二氧化碳体积含量为30%的窑气进行碳酸化反应,同时窑气流量设置为8m³/h。当反应液pH降到9.0时,反应液温度上升到53℃,此时立即终止窑气的通入,然后在碳化塔中加入0.3%的硅酸钠,搅拌0.2h后,浆液pH重新上升到10.8,然后继续通入窑气,同时将窑气流量下调至2m³/h,当反应液pH下降到7.0±0.2时,停止通入窑气,碳酸化反应完成。

[0043] 将碳化完后的浆液经过板式换热器输送至表面处理池,温度调整为20℃。同时配制一次处理剂:KH-550:KH-560=2:1,总量为碳酸钙干基的0.5%,加入A试剂稀释至浓度为10%。其中A试剂由工业酒精、十八硫醇、季戊四醇四-3-巯基丙酸酯组成,质量比为30:4:6。常温下将一次处理剂加入碳酸钙浆液,搅拌0.5h。

[0044] 第一次表面处理完后,将浆液加热至70℃,然后加入脂肪酸的皂化液恒温液搅拌0.5h,进行第二次湿法处理。该皂化液配制如下:硬脂酸:山嵛酸:棕榈酸=6:3:1,总量为碳酸钙干基的3.0%,浓度为10%,氢氧化钠用量为硬脂酸用量的10%,皂化温度为90℃。

[0045] 第二次处理完后将碳酸钙进行压滤脱水处理,然后分别经过链带烘箱和闪蒸炉,粉碎,分级,包装,即得到本发明的碳酸钙产品。

[0046] 实施例2

[0047] 将精制、陈化48h后的石灰乳进行稀释,比重调至1.060,控制温度为20℃,然后输送到带有搅拌的鼓泡碳化塔。碳化前加入0.05%的硅酸钠,搅拌均匀后开始通入二氧化碳体积含量为30%的窑气进行碳酸化反应,同时窑气流量设置为8m³/h。当反应液pH降到9.0时,反应液温度上升到53±0.5℃,此时立即终止窑气的通入,然后在碳化塔中加入0.6%的硅酸钠,搅拌0.5h后,浆液pH重新上升到11.5,然后继续通入窑气,同时将窑气流量下调至2m³/h,当反应液pH下降到7.0±0.2时,停止通入窑气,碳酸化反应完成。

[0048] 将碳化完后的浆液经过板式换热器输送至表面处理池,温度调整为20℃。同时配制一次处理剂:KH-550:KH-560=2:1,总量为碳酸钙干基的0.8%,加入A试剂稀释至浓度为10%。其中A试剂由工业酒精、十八硫醇、季戊四醇四-3-巯基丙酸酯组成,质量比为30:4:6。常温下将一次处理剂加入碳酸钙浆液,搅拌0.5h。

[0049] 第一次表面处理完后,将浆液加热至70℃,然后加入脂肪酸的皂化液恒温液搅拌0.5h,进行第二次湿法处理。该皂化液配制如下:硬脂酸:山嵛酸:棕榈酸=6:3:1,总量为碳酸钙干基的3.0%,浓度为10%,氢氧化钠用量为硬脂酸用量的12%,皂化温度为90℃。

[0050] 第二次处理完后将碳酸钙进行压滤脱水处理,然后分别经过链带烘箱和闪蒸炉,粉碎,分级,包装,即得到本发明的碳酸钙产品。

[0051] 实施例3

[0052] 将精制、陈化 48h 后的石灰乳进行稀释, 比重调至 1.060, 控制温度为 20℃, 然后输送到带有搅拌的鼓泡碳化塔。碳化前加入 0.05% 的硅酸钠, 搅拌均匀后开始通入二氧化碳体积含量为 30% 的窑气进行碳酸化反应, 同时窑气流量设置为 8m³/h。当反应液 pH 降到 9.0 时, 反应液温度上升到 53±0.5℃, 此时立即终止窑气的通入, 然后在碳化塔中加入 1.0% 的硅酸钠, 搅拌 0.5h 后, 浆液 pH 重新上升到 11.8, 然后继续通入窑气, 同时将窑气流量下调至 2m³/h, 当反应液 pH 下降到 7.0±0.2 时, 停止通入窑气, 碳酸化反应完成。

[0053] 将碳化完后的浆液经过板式换热器输送至表面处理池, 温度调整为 20℃。同时配制一次处理剂: KH-550: KH-560=2:1, 总量为碳酸钙干基的 1.0%, 加入 A 试剂稀释至浓度为 10%。其中 A 试剂由工业酒精、十八硫醇、季戊四醇四-3-巯基丙酸酯组成, 质量比 30:4:6。常温下将一次处理剂加入碳酸钙浆液, 搅拌 0.5h。

[0054] 第一次表面处理完后, 将浆液加热至 70℃, 然后加入脂肪酸的皂化液恒温液搅拌 0.5h, 进行第二次湿法处理。该皂化液配制如下: 硬脂酸: 山嵛酸: 棕榈酸=6:3:1, 总量为碳酸钙干基的 3.5%, 浓度为 10%, 氢氧化钠用量为硬脂酸用量的 12%, 皂化温度为 90℃。

[0055] 第二次处理完后将碳酸钙进行压滤脱水处理, 然后分别经过链带烘箱和闪蒸炉, 粉碎, 分级, 包装, 即得到本发明的碳酸钙产品。

[0056] 实施例 4

[0057] 将精制、陈化 48h 后的石灰乳进行稀释, 比重调至 1.060, 控制温度为 20℃, 然后输送到带有搅拌的鼓泡碳化塔。碳化前加入 0.1% 的硅酸钠, 搅拌均匀后开始通入二氧化碳体积含量为 30% 的窑气进行碳酸化反应, 同时窑气流量设置为 8m³/h。当反应液 pH 降到 9.0 时, 反应液温度上升到 53±0.5℃, 此时立即终止窑气的通入, 然后在碳化塔中加入 1.3% 的硅酸钠, 搅拌 0.5h 后, 浆液 pH 重新上升到 11.8, 然后继续通入窑气, 同时将窑气流量下调至 2m³/h, 当反应液 pH 下降到 7.0±0.2 时, 停止通入窑气, 碳酸化反应完成。

[0058] 将碳化完后的浆液经过板式换热器输送至表面处理池, 温度调整为 20℃。同时配制一次处理剂: KH-550: KH-560=2:1, 总量为碳酸钙干基的 1.0%, 加入 A 试剂稀释至浓度为 10%。其中 A 试剂由工业酒精、十八硫醇、季戊四醇四-3-巯基丙酸酯组成, 质量比为 30:4:6。常温下将一次处理剂加入碳酸钙浆液, 搅拌 0.5h。

[0059] 第一次表面处理完后, 将浆液加热至 70℃, 然后加入脂肪酸的皂化液恒温液搅拌 0.5h, 进行第二次湿法处理。该皂化液配制如下: 硬脂酸: 山嵛酸: 棕榈酸=6:3:1, 总量为碳酸钙干基的 3.0%, 浓度为 10%, 氢氧化钠用量为硬脂酸用量的 12%, 皂化温度为 90℃。

[0060] 第二次处理完后将碳酸钙进行压滤脱水处理, 然后分别经过链带烘箱和闪蒸炉, 粉碎, 分级, 包装, 即得到本发明的碳酸钙产品。

[0061] 实施例 5

[0062] 将精制、陈化 48h 后的石灰乳进行稀释, 比重调至 1.060, 控制温度为 20℃, 然后输送到带有搅拌的鼓泡碳化塔。碳化前加入 0.05% 的硅酸钠, 搅拌均匀后开始通入二氧化碳体积含量为 30% 的窑气进行碳酸化反应, 同时窑气流量设置为 8m³/h。当反应液 pH 降到 9.0 时, 反应液温度上升到 53±0.5℃, 此时立即终止窑气的通入, 然后在碳化塔中加入 0.6% 的硅酸钠, 搅拌 0.5h 后, 浆液 pH 重新上升到 11.5, 然后继续通入窑气, 同时将窑气流量下调至 2m³/h, 当反应液 pH 下降到 7.0±0.2 时, 停止通入窑气, 碳酸化反应完成。

[0063] 将碳化完后的浆液经过板式换热器输送至表面处理池, 温度调整为 20℃。同时配

制一次处理剂:KH-550 总量为碳酸钙干基的 0.8%,加入 A 试剂稀释至浓度为 15%。其中 A 试剂由工业酒精、十八硫醇、季戊四醇四-3- 巯基丙酸酯组成,质量比为 30:2:2。常温下将一次处理剂加入碳酸钙浆液,搅拌 0.5h。

[0064] 第一次表面处理完后,将浆液加热至 70℃,然后加入脂肪酸的皂化液恒温液搅拌 0.5h,进行第二次湿法处理。该皂化液配制如下:硬脂酸:山嵛酸:棕榈酸=6:3:1,总量为碳酸钙干基的 3.0%,浓度为 10%,氢氧化钠用量为硬脂酸用量的 10%,皂化温度为 90℃。

[0065] 第二次处理完后将碳酸钙进行压滤脱水处理,然后分别经过链带烘箱和闪蒸炉,粉碎,分级,包装,即得到本发明的碳酸钙产品。

[0066] 实施例 6

[0067] 将精制、陈化 48h 后的石灰乳进行稀释,比重调至 1.060,控制温度为 20℃,然后输送到带有搅拌的鼓泡碳化塔。碳化前加入 0.03% 的硅酸钠,搅拌均匀后开始通入二氧化碳体积含量为 30% 的窑气进行碳酸化反应,同时窑气流量设置为 8m³/h。当反应液 pH 降到 9.0 时,反应液温度上升到 53℃,此时立即终止窑气的通入,然后在碳化塔中加入 0.3% 的硅酸钠,搅拌 0.2h 后,浆液 pH 重新上升到 10.8,然后继续通入窑气,同时将窑气流量下调至 2m³/h,当反应液 pH 下降到 7.0±0.2 时,停止通入窑气,碳酸化反应完成。

[0068] 将碳化完后的浆液经过板式换热器输送至表面处理池,温度调整为 20℃。同时配制一次处理剂:KH-560 总量为碳酸钙干基的 0.8%,加入 A 试剂稀释至浓度为 15%。其中 A 试剂由工业酒精、十八硫醇、季戊四醇四-3- 巯基丙酸酯组成,质量比为 30:8:8。常温下将一次处理剂加入碳酸钙浆液,搅拌 0.5h。

[0069] 第一次表面处理完后,将浆液加热至 75℃,然后加入脂肪酸的皂化液恒温液搅拌 0.5h,进行第二次湿法处理。该皂化液配制如下:硬脂酸:山嵛酸:棕榈酸=6:3:1,总量为碳酸钙干基的 3.0%,浓度为 15%,氢氧化钠用量为硬脂酸用量的 10%,皂化温度为 90℃。

[0070] 第二次处理完后将碳酸钙进行压滤脱水处理,然后分别经过链带烘箱和闪蒸炉,粉碎,分级,包装,即得到本发明的碳酸钙产品。

[0071] 对比例 1

[0072] 将精制、陈化 48h 后的石灰乳进行稀释,比重调至 1.060,控制温度为 20℃,然后输送到带有搅拌的鼓泡碳化塔。通入二氧化碳体积含量为 30% 的窑气进行碳酸化反应,同时窑气流量设置为 8m³/h。当反应液 pH 下降到 7.0 以下时,反应液的温度为 58℃,停止通入窑气,加入 4% 的硅酸钠搅拌 10 分钟,继续通入窑气反应,直至反应液 pH 降至 6.8。

[0073] 将碳化完后的浆液输送至表面处理池,加热至 70℃。然后加入脂肪酸的皂化液恒温液搅拌 0.5h,进行湿法活化处理。该皂化液配制如下:硬脂酸:山嵛酸:棕榈酸=6:3:1,总量为碳酸钙干基的 3.0%,浓度为 10%,氢氧化钠用量为硬脂酸用量的 12%,皂化温度为 90℃。

[0074] 将处理完后将碳酸钙进行压滤脱水处理,然后分别经过链带烘箱和闪蒸炉,粉碎,分级,包装,即得到常规二氧化硅包覆的纳米碳酸钙产品。

[0075] 将以上产品分别按以下配方填充硅酮胶:

[0076]

107 胶 (50000mpa.s)	纳米碳酸 钙	甲基三丁酮肟基 硅烷	甲基硅油 (350mpa.s)	其他助剂
100 份	100 份	3.5 份	10 份	2 份

[0077] 产品测试结果如下：

样品	凝胶化时间	比表	吸油值	稠度	触变指数	硅酮胶拉伸强度
实施例 1	180s	29.34	28	8.5	5.37	1.12MPa
实施例 2	120s	28.63	28	8.0	5.90	1.19MPa
实施例 3	120s	28.16	28	7.8	6.72	1.28MPa
实施例 4	40s	28.36	24	7.0	7.02	1.34MPa
实施例 5	120s	27.99	28	7.5	5.85	1.10MPa
实施例 6	120s	28.36	26	8.0	6.03	1.21MPa
对比例 2	250s	26.95	30	5.5	7.14	1.03MPa

[0078] 注：触变指数的测试方法为：采用博力飞粘度计 T 型转矩分别在 2r/min 和 20r/min 测试其粘度值 V2 和 V20；触变指数 =V2/V20。

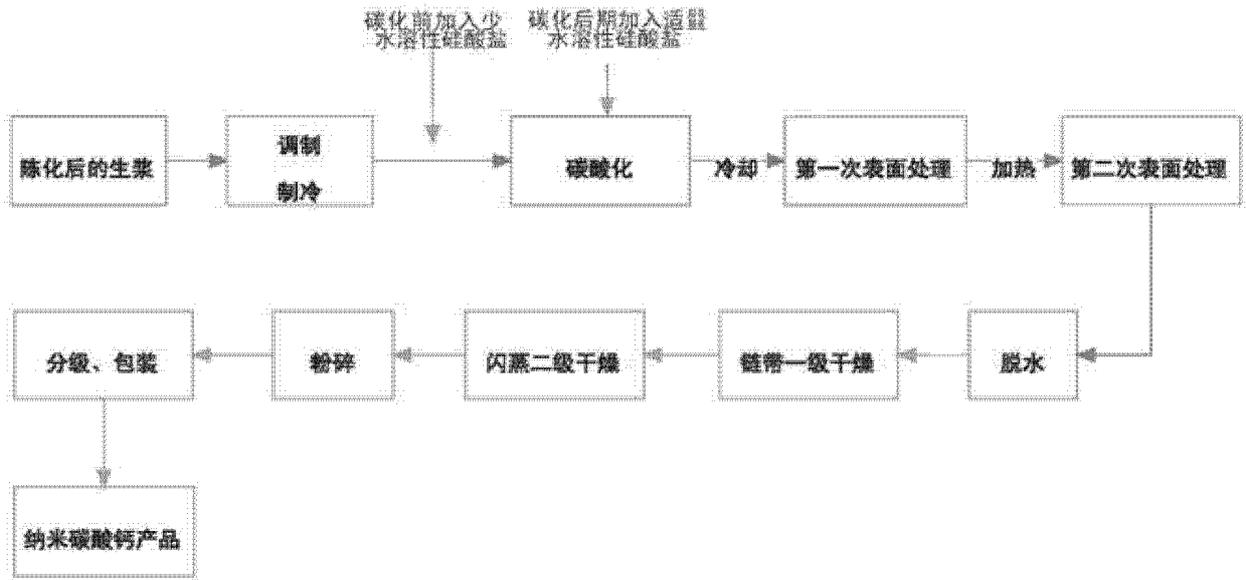


图 1