



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106433221 B

(45)授权公告日 2018. 11. 30

(21)申请号 201610695740.0

C09C 3/04(2006.01)

(22)申请日 2016.08.22

C09C 3/06(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C09C 3/08(2006.01)

申请公布号 CN 106433221 A

C09C 3/10(2006.01)

(43)申请公布日 2017.02.22

(73)专利权人 江西广源化工有限责任公司  
地址 331500 江西省吉安市永丰县城南工  
业园区

(56)对比文件

CN 106084893 A, 2016.11.09,  
CN 106082295 A, 2016.11.09,  
CN 103881424 A, 2014.06.25,  
CN 103980739 A, 2014.08.13,  
CN 102504617 A, 2012.06.20,

(72)发明人 王光硕 邹检生 张翔 彭鹤松  
宋世坤

审查员 杨扬

(74)专利代理机构 宁波市鄞州甬致专利代理事  
务所(普通合伙) 33228

代理人 黄宗熊

(51) Int. Cl.

C09C 1/02(2006.01)

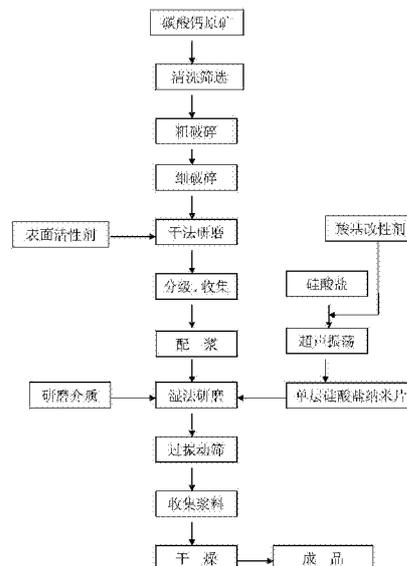
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种单层硅酸盐改性的超细重质碳酸钙及其制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种单层硅酸盐改性的超细重质碳酸钙,由单层硅酸盐纳米片和重质碳酸钙颗粒组成,所述单层硅酸盐纳米片的厚度为0.3-50nm,长度或宽度为0.5-2 μ m,所述重质碳酸钙颗粒的等效直径为0.1-10 μ m。本发明还提供了其制备方法,通过超声液相剥离法制备单层硅酸盐纳米片,在表面活性剂存在下将碳酸钙粗粉研磨至5-10微米细粉后,加入羧基改性单层硅酸盐纳米片分散液配成固含量70-80%的浆料,湿法搅拌研磨获得得到成品。本发明能够降低颗粒的团聚和重叠,增强颗粒的粉体流动性,改善颗粒的分散性。



1. 一种单层硅酸盐纳米片改性的超细重质碳酸钙,其特征在于,由单层硅酸盐纳米片和重质碳酸钙颗粒制成,所述单层硅酸盐纳米片的厚度为0.3-50nm,长度或宽度为0.5-2 $\mu$ m,所述重质碳酸钙颗粒的等效直径为0.1-10 $\mu$ m;

所述单层硅酸盐纳米片改性的超细重质碳酸钙的制备方法包括以下步骤:

(1) 单层硅酸盐纳米片的制备:将硅酸盐粉末加入水中,超声振荡0.5-48h,机械搅拌或超声振荡0.5-24h,用氮气鼓泡法将其搅拌均匀后升温至25-100 $^{\circ}$ C,滴加碱性调节剂调节反应体系pH值为7-12,反应0.5-12h后加热至25-100 $^{\circ}$ C,继续反应1-12h,其反应产物经过水洗、离心、置于真空干燥箱中干燥24h,得到硅酸盐纳米片;

(2) 改性超细重质碳酸钙的制备:将直径小于5cm的碳酸钙粗料送入研磨机中,加入表面活性剂在85-95 $^{\circ}$ C下研磨至20-50微米后,加水配成固含量70-80%的浆料,加入步骤(1)得到的单层硅酸盐纳米片,湿法研磨1-12h,将浆料脱水至含水量为0-0.3%,得到成品。

2. 根据权利要求1所述的单层硅酸盐纳米片改性的超细重质碳酸钙,其特征在于,所述单层硅酸盐纳米片与重质碳酸钙的质量比为1:10-1:1000。

3. 根据权利要求1所述的单层硅酸盐纳米片改性的超细重质碳酸钙,其特征在于,所述单层硅酸盐纳米片为单层绢云母纳米片或单层蒙脱土纳米片。

4. 根据权利要求1所述的单层硅酸盐纳米片改性的超细重质碳酸钙,其特征在于,所述重质碳酸钙颗粒的形状为类球形或不规则多面体状。

5. 根据权利要求1所述的单层硅酸盐纳米片改性的超细重质碳酸钙的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的表面活性剂为脂肪酸钾皂、磺基琥珀酸单酯二钠、月桂基磺化琥珀酸单酯二钠、脂肪醇聚氧乙烯醚、椰油酸二乙醇酰胺、椰油酸单乙醇酰胺磺基琥珀酸单酯二钠、单月桂基磷酸酯、单十二烷基磷酸酯钾、月桂醇醚磷酸酯钾、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸铵中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的单层硅酸盐纳米片改性的超细重质碳酸钙的制备方法,其特征在于,所述表面活性剂与重质碳酸钙的质量比为1:4-1:2000。

## 一种单层硅酸盐改性的超细重质碳酸钙及其制备方法

### 【技术领域】

[0001] 本发明涉及本发明涉及碳酸钙粉体技术领域,特别涉及一种单层硅酸盐改性的超细重质碳酸钙及其制备方法。

### 【背景技术】

[0002] 碳酸钙(Calcium Carbonate)是一种重要的、用途广泛的无机盐,广泛应用于造纸、塑料、化纤、橡胶、胶粘剂、密封剂、化妆品、建材、涂料、医药、食品和饲料等各个领域,其作用有:增加产品体积、降低生产成本、改善加工性能(如调节粘度、流变性能、硫化性能)、提高尺寸稳定性和提高物理性能(如力学性能、耐热性、消光性、耐磨性、阻燃性、白度、光泽度)等。

[0003] 重质碳酸钙(Heavy Calcium Carbonate)又称研磨碳酸钙(Ground Calcium Carbonate,简称GCC,美国称Kotamite),是用机械方法直接粉碎天然的方解石、大理石、石灰石等而制得。由于它的沉降体积(1.1-1.9mL/g)比用化学方法生产的轻质碳酸钙沉降体积(2.4-2.8mL/g)小,因此被称为重质碳酸钙。重质碳酸钙按其原始平均粒径可分为粗磨碳酸钙(大于3 $\mu\text{m}$ )、细磨碳酸钙(1~3 $\mu\text{m}$ )、超细碳酸钙(0.5~1 $\mu\text{m}$ )。但是,超细重质碳酸钙由于颗粒力度小、表面积大、表面能高,极易产生自发凝聚并表现出强烈的团聚特性,不论在空气中还是在液相介质中均容易团聚成粒径较大的二次颗粒,从而弱化或丧失自身优异的物理化学性能。

[0004] 因此,如何确保超细重质碳酸钙在制备、储存及随后的加工过程中分散而不团聚,以及碳酸钙颗粒在复合材料中充分分散,成为限制超细重质碳酸钙应用的技术关键。

### 【发明内容】

[0005] 针对现有技术中的上述问题,本发明提供了一种单层硅酸盐改性的超细重质碳酸钙及其制备方法,能够降低颗粒的团聚和重叠,改善颗粒的分散性。

[0006] 本发明的技术方案是:

[0007] 一种单层硅酸盐纳米片改性的超细重质碳酸钙,其特征在于,由单层硅酸盐纳米片和重质碳酸钙颗粒制成,所述单层硅酸盐纳米片的厚度为0.3-50nm,长度或宽度为0.5-2 $\mu\text{m}$ ,所述重质碳酸钙颗粒的等效直径为0.1-10 $\mu\text{m}$ 。硅酸盐纳米片是一类由金属阳离子与硅酸根化合而成的含氧酸盐矿物,具有独特的二维结构、大的比表面积和良好的柔韧性,采用尺寸相匹配的硅酸盐纳米片包覆于重质碳酸钙,能够发挥硅酸盐纳米片的空间隔层的作用,从而达到降低重质碳酸钙颗粒团聚和提高重质碳酸钙颗粒分散性的目的。

[0008] 进一步的,上述单层硅酸盐纳米片与重质碳酸钙的质量比为1:10-1:1000。

[0009] 进一步的,上述单层硅酸盐纳米片为单层水滑石纳米片、单层绢云母纳米片或单层蒙脱土纳米片。水滑石、绢云母、蒙脱土都属于层状化合物,其层间距为纳米级,易于加工,解理完全,可形成片厚极薄的片状,理论上片厚可削成0.001 $\mu\text{m}$ ,并且与大分子的有机聚合物有较强的亲和力,经其改性的超细重质碳酸钙与聚合物的亲和性更高,在聚合物基体

中的分散更均匀。

[0010] 进一步的,上述重质碳酸钙颗粒的形状为类球形或不规则多面体状。

[0011] 上述单层硅酸盐纳米片改性的超细重质碳酸钙的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0012] (1) 单层硅酸盐纳米片的制备:将硅酸盐粉末加入水中,超声振荡0.5-48h,机械搅拌或超声振荡0.5-24h,用氮气鼓泡法将其搅拌均匀后升温至25-100℃,滴加碱性调节剂调节反应体系pH值为7-12,反应0.5-12h后加热至25-100℃,继续反应1-12h,其反应产物经过水洗、离心、置于真空干燥箱中干燥24h,得到硅酸盐纳米片;

[0013] (2) 改性超细重质碳酸钙的制备:将直径小于5cm的碳酸钙粗料送入研磨机中,加入表面活性剂在85-95℃下研磨至20-50微米后,加水配成固含量70-80%的浆料,加入步骤(1)得到的单层硅酸盐纳米片,湿法研磨1-12h,将浆料脱水至含水量为0-0.3%,得到成品。

[0014] 进一步的,上述步骤(2)中的表面活性剂为脂肪酸钾皂、磺基琥珀酸单酯二钠、月桂基磺化琥珀酸单酯二钠、脂肪醇聚氧乙烯醚、椰油酸二乙醇酰胺、椰油酸单乙醇酰胺磺基琥珀酸单酯二钠、单月桂基磷酸酯、单十二烷基磷酸酯钾、月桂醇醚磷酸酯钾、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸铵中的一种或多种。

[0015] 本发明具有以下有益的技术效果:本发明采用尺寸相匹配的硅酸盐纳米片包覆于重质碳酸钙,能够发挥硅酸盐纳米片的空间隔层的作用,从而达到降低重质碳酸钙颗粒团聚和提高重质碳酸钙颗粒分散性的目的;本发明的产品分散性好,能够降低颗粒的团聚和重叠,增强颗粒的粉体流动性;本发明采用单层水滑石纳米片、单层绢云母纳米片或单层蒙脱土纳米片作为优选的硅酸盐纳米片,成本低、加工简单,同时有利于粉体在聚合物基体中的分散;本发明的制备方法设计科学合理,操作过程简单,生产成本低廉,易于规模化生产的优点,而且本发明可以降低颗粒的团聚和重叠、增强颗粒的粉体流动性和改善颗粒在高分子基体中的分散性,从而提高高分子基材的综合性能和拓展重质碳酸钙的应用领域。

#### 【附图说明】

[0016] 图1单层硅酸盐纳米片改性的超细重质碳酸钙的制备方法流程图。

#### 【具体实施方式】

[0017] 以下结合具体实施例,对本发明做进一步描述。

[0018] 以下所提供的实施例并非用以限制本发明所涵盖的范围,所描述的步骤也不是用以限制其执行顺序。本领域技术人员结合现有公知常识对本发明做显而易见的改进,亦落入本发明要求的保护范围之内。

[0019] 实施例一

[0020] 一种单层硅酸盐纳米片改性的超细重质碳酸钙,其特征在于,由单层硅酸盐纳米片和重质碳酸钙颗粒组成,所述单层硅酸盐纳米片的厚度为0.3-50nm,长度或宽度为0.5-2μm,所述重质碳酸钙颗粒的等效直径为0.1-10μm,所述重质碳酸钙颗粒和单层硅酸盐纳米片通过吸附作用和/或氢键作用连接。在本实施例中,单层硅酸盐纳米片为单层水滑石纳米片,与重质碳酸钙的质量比为1:10-1:1000。上述重质碳酸钙颗粒的形状为类球形或不规则多面体状,硅酸盐选择水滑石。

[0021] 上述单层硅酸盐纳米片改性的超细重质碳酸钙的制备方法,包括以下步骤:

[0022] (1) 单层水滑石纳米片的制备:

[0023] 将水滑石粉末加入水中,超声振荡0.5-48h,机械搅拌或超声振荡0.5-24h,用氮气鼓泡法将其搅拌均匀后升温至25-100℃,逐渐滴加1.5M的氢氧化钠溶液调节反应体系pH值为7-12,反应0.5-12h后加热至25-100℃,继续反应1-12h,其反应产物水洗三次,离心分离,置于真空干燥箱中干燥24h,得到单层水滑石纳米片;所使用的羧基改性剂为海藻酸钠,所述海藻酸钠与重质碳酸钙的质量比为1:5。

[0024] (2) 改性超细重质碳酸钙的制备:

[0025] 将直径小于5厘米的碳酸钙粗料送入研磨机中,加入与重质碳酸钙成比例计量的表面活性剂在85-95℃下研磨至20-50微米后,加水配成固含量70-80%的浆料,加入与重质碳酸钙成比例计量的羧基改性单层滑石纳米片,在湿法搅拌磨削机研磨1-12h,将碳酸钙浆料脱水至含水量不大于0.3%,得到粒径为0.1-10微米的成品粉体;所述水滑石与重质碳酸钙的质量比为1:10,所使用的表面活性剂为脂肪酸钾皂,所述脂肪酸钾皂与重质碳酸钙的质量比为1:4。

[0026] 本实施例的成品性能如下:

产品	白度	吸油量	pH 值	假比重	烧失量 (%)	水分 (%)
[0027] 实施例一	95.1	31	10.22	0.43	44.69	0.28
	95.1	30	10.15	0.42	44.55	0.24
	95.2	30	10.22	0.43	45.52	0.28

[0028] 实施例二

[0029] 一种单层硅酸盐纳米片改性的超细重质碳酸钙,其特征在于,由单层硅酸盐纳米片和重质碳酸钙颗粒组成,所述单层硅酸盐纳米片的厚度为0.3-50nm,长度或宽度为0.5-2μm,所述重质碳酸钙颗粒的等效直径为0.1-10μm,所述重质碳酸钙颗粒和单层硅酸盐纳米片通过吸附作用和/或氢键作用连接。在本实施例中,单层硅酸盐纳米片为单层绢云母纳米片,与重质碳酸钙的质量比为1:10-1:1000。上述重质碳酸钙颗粒的形状为类球形或不规则多面体状,硅酸盐为绢云母。

[0030] 上述单层硅酸盐纳米片改性的超细重质碳酸钙的制备方法,包括以下步骤:

[0031] (1) 单层绢云母纳米片的制备:

[0032] 将绢云母粉末加入水中,超声振荡0.5-48h,机械搅拌或超声振荡0.5-24h,用氮气鼓泡法将其搅拌均匀后升温至25-100℃,逐渐滴加1.5M的氢氧化钠溶液调节反应体系pH值为7-12,反应0.5-2h后加热至25-100℃,继续反应1-12h,其反应产物水洗三次,离心分离,置于真空干燥箱中干燥24h,得到单层绢云母纳米片;所使用的羧基改性剂为羧甲基纤维素钠,所述羧甲基纤维素钠与重质碳酸钙的质量比为1:200。

[0033] (2) 改性超细重质碳酸钙的制备:

[0034] 将直径小于5厘米的碳酸钙粗料送入研磨机中,加入与重质碳酸钙成比例计量的表面活性剂在85-95℃下研磨至20-50微米后,加水配成固含量70-80%的浆料,加入与重质

碳酸钙成比例计量的羧基改性单层绢云母纳米片,在湿法搅拌磨削机研磨1-12h,将碳酸钙浆料脱水至含水量不大于0.3%,得到粒径为0.1-10微米的成品粉体;所述绢云母与重质碳酸钙的质量比为1:200,所使用的表面活性剂为磺基琥珀酸单酯二钠,所述磺基琥珀酸单酯二钠与重质碳酸钙的质量比为1:500。

[0035] 本实施例的成品性能如下:

产品	白度	吸油量	pH 值	假比重	烧失量 (%)	水分 (%)
[0036] 案例二	94.4	29	10.29	0.43	45.55	0.29
	94.8	30	10.36	0.43	44.86	0.22
	94.6	30	10.15	0.42	44.22	0.27

[0037] 实施例三

[0038] 一种单层硅酸盐纳米片改性的超细重质碳酸钙,其特征在于,由单层硅酸盐纳米片和重质碳酸钙颗粒组成,所述单层硅酸盐纳米片的厚度为0.3-50nm,长度或宽度为0.5-2 $\mu$ m,所述重质碳酸钙颗粒的等效直径为0.1-10 $\mu$ m,所述重质碳酸钙颗粒和单层硅酸盐纳米片通过吸附作用和/或氢键作用连接。在本实施例中,单层硅酸盐纳米片为单层蒙脱土纳米片,与重质碳酸钙的质量比为1:10-1:1000。上述重质碳酸钙颗粒的形状为类球形或不规则多面体状,硅酸盐为蒙脱土。

[0039] 上述单层硅酸盐纳米片改性的超细重质碳酸钙的制备方法,包括以下步骤:

[0040] (1) 单层蒙脱土纳米片的制备:

[0041] 将蒙脱土粉末加入水中,超声振荡0.5-48h,机械搅拌或超声振荡0.5-48h,用氮气鼓泡法将其搅拌均匀后升温至25-100 $^{\circ}$ C,逐渐滴加1.5M的氢氧化钠溶液调节反应体系pH值为7-12,反应0.5-12h后加热至25-100 $^{\circ}$ C,继续反应1-12h,其反应产物水洗三次,离心分离,置于真空干燥箱中干燥24h,得到单层蒙脱土纳米片;所使用的羧基改性剂为聚丙烯酰胺,所述聚丙烯酰胺与重质碳酸钙的质量比为1:1000。

[0042] (2) 改性超细重质碳酸钙的制备:

[0043] 将直径小于5厘米的碳酸钙粗料送入研磨机中,加入与重质碳酸钙成比例计量的表面活性剂在85-95 $^{\circ}$ C下研磨至20-50微米后,加水配成固含量70-80%的浆料,加入与重质碳酸钙成比例计量的羧基改性单层蒙脱土纳米片,在湿法搅拌磨削机研磨1-12h,将碳酸钙浆料脱水至含水量不大于0.3%,得到粒径为0.1-10微米的成品粉体;所述蒙脱土与重质碳酸钙的质量比为1:1000,所使用的表面活性剂为月桂基磺化琥珀酸单酯二钠,所述月桂基磺化琥珀酸单酯二钠与重质碳酸钙的质量比为1:2000。

[0044] 本实施例的成品性能如下:

产品	白度	吸油量	pH 值	假比重	烧失量 (%)	水分 (%)
[0045]						

[0046]	案例三	93.6	31	10.26	0.43	44.87	0.25
		93.7	30	10.25	0.43	45.33	0.21
		93.8	30	10.24	0.43	44.97	0.26

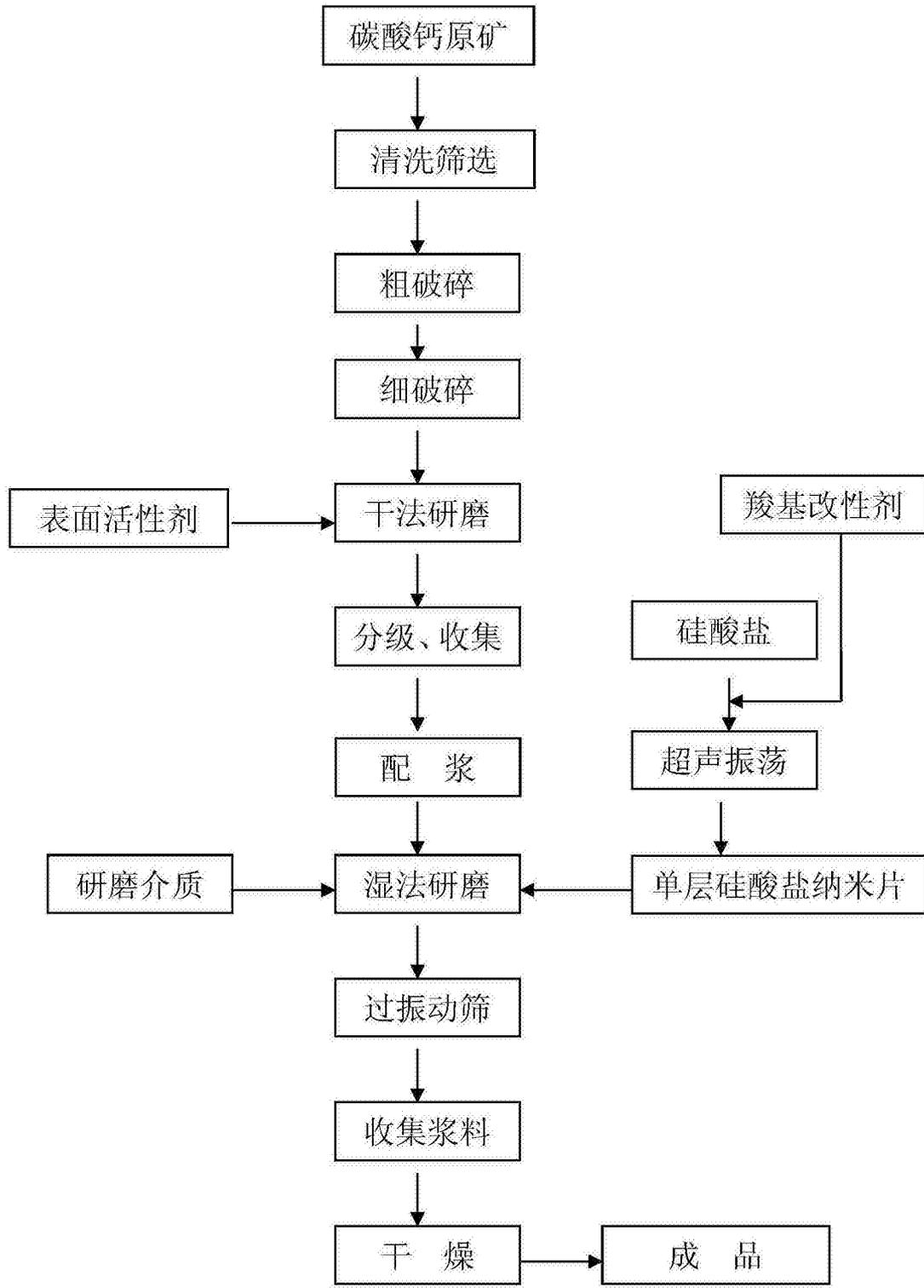


图1