



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 103663527 B

(45) 授权公告日 2016.02.10

(21) 申请号 201210362936.X

(22) 申请日 2012.09.25

(73) 专利权人 上海华明高技术(集团)有限公司
地址 200231 上海市徐汇区华泾路 1305 弄
18 号

(72) 发明人 陈雪梅 吴秋芳 马建明 成居正
邓捷 马新胜

(74) 专利代理机构 上海金盛协力知识产权代理
有限公司 31242

代理人 罗大忱

(51) Int. Cl.

C01F 11/18(2006.01)

B82Y 40/00(2011.01)

(56) 对比文件

CN 1631789 A, 2003.12.24, 说明书第 3 页第
2 段至第 4 页最后一段以及实施例 1-4.

CN 1634767 A, 2005.07.06, 说明书第 4 页第

6 行.

JP S52126697 A, 1977.10.24, 全文.

CN 1330039 A, 2002.01.09, 全文.

US 5075093 A, 1991.12.24, 全文.

关爽. 功能性纳米碳酸钙的制备及性质研
究.《中国博士学位论文全文数据库 工程科技
I 辑》.2011, 第 22 页第 2.2.2 实验方法部分以及
第 28-29 页第 2.3.3 节.

审查员 李啸颖

权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

立方超细碳酸钙颗粒的制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种立方超细碳酸钙颗粒的制备方法,包括以下步骤:(1)将晶核形成促进剂加入氢氧化钙悬浮液,晶核形成促进剂选自葡萄糖、蔗糖或柠檬酸钠中的一种以上;(2)通入二氧化碳,碳化至 pH 值为 8~12,添加晶型修饰剂,并陈化 0.5~10 小时,晶型修饰剂选自氯化钠、碳酸钠、碳酸氢钠或氢氧化钠中的一种;(3)继续通入二氧化碳,碳化至 pH 为 6.5~7.0;(4)加入包覆剂包覆处理,过滤,干燥,即得产物。包覆剂选自树脂酸、树脂酸碱金属盐、脂肪酸或脂肪酸碱金属盐;本发明制备的碳酸钙粒子,粒径为 90~180nm,立方,比表面积在 10~18m²/g,可用作涂料、橡胶、塑料、密封胶行业的功能性填料。

1. 立方形超细碳酸钙颗粒的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 在温度 30 ~ 40℃下,将晶核形成促进剂加入质量百分浓度为 8 ~ 16%的氢氧化钙悬浮液;

所说的晶核形成促进剂选自葡萄糖、蔗糖或柠檬酸钠中的一种以上;晶核形成促进剂的加入量为碳酸钙质量的 0.2 ~ 1.5wt%;

(2) 然后通入二氧化碳,进行一次碳化反应,碳化至 pH 值为 8 ~ 12,停止碳化,添加碳酸钙质量 0.5% ~ 3wt%的晶型修饰剂,并陈化 0.5 ~ 10 小时;陈化温度为 55 ~ 75℃;

所说的晶型修饰剂选自氯化钠、碳酸钠或氢氧化钠中的一种;

(3) 继续通入二氧化碳,进行二次碳化,当悬浮液的 pH 值降为 6.5 ~ 7.0 时,碳化反应结束;

(4) 加入包覆剂水溶液,搅拌分散,进行包覆活化处理,然后趁热过滤,获得的产物进行干燥,即得所述的立方形超细碳酸钙颗粒;

所说包覆剂选自树脂酸、树脂酸碱金属盐、脂肪酸或脂肪酸碱金属盐中的一种以上。

2. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,步骤 (3) 中,继续通入二氧化碳体积百分浓度为 36 ~ 99%的气体,进行二次碳化,气体流量为 20 ~ 55m³/(h · m³石灰乳悬浮液)。

3. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,包覆剂水溶液质量浓度为 5 ~ 20wt%。

4. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述包覆剂的用量为碳酸钙质量的 1.0 ~ 2.5wt%,包覆活化处理时间为 1 ~ 2 小时,温度为 70 ~ 95℃。

5. 根据权利要求 3 所述的方法,其特征在于,所述树脂酸选自松香酸;

所述树脂酸碱金属盐选自钠盐或钾盐;

所述脂肪酸选自硬脂酸、软脂酸或它们的混合酸;

所述脂肪酸碱金属盐选自钠盐或钾盐。

立方形超细碳酸钙颗粒的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种立方形超细碳酸钙颗粒的制备方法。

背景技术

[0002] 纳米碳酸钙作为一种新型的功能性填料,广泛应用于塑料、橡胶、涂料、密封胶、油墨、造纸等领域。其应用性能的优劣主要取决于碳酸钙的化学组成、形态特征、粒径及其分布等参数。针对不同的应用体系对碳酸钙进行相应的表面处理,从而获得分散性好、粒径分布窄、与基体界面相容性好的产品是碳酸钙应用的基本要求。通过工艺技术的控制,已有技术已经能制备立方、针状、片状、链球状等形貌的纳米碳酸钙。

[0003] 立方型纳米碳酸钙是目前应用量最大的纳米粉体材料,但立方晶形纳米碳酸钙普遍存在着一次颗粒发育不完整、结晶不完全,形貌不规整、粒径分布宽等问题,导致在应用中存在着团聚、补强性和触变性不能很好体现等问题,要充分地发挥纳米材料的功能性作用,必须使其在使用过程中,保持良好的分散性。因此具有形貌规整、分散性好、粒径分布窄的一次颗粒是碳酸钙具有良好功能性应用的前提,形貌规整程度直接决定了纳米颗粒的团聚状态,也对补强性和流变性有着重要影响。

[0004] 专利文献 CN1163860A 公开了一种制备附聚亲和力小,结晶完整的纳米碳酸钙颗粒制备方法,该方法采用在低温碳化结束后的粒径为 40nm, pH 为 6.8 的碳酸钙悬浮液中加入碱或碱土金属的氢氧化物,在特定的条件下陈化一定时间,其工艺控制复杂,且只能制备粒径在 40~80nm 范围的碳酸钙。专利文献 CN1375456A 以蔗糖为晶控剂,温度为 $28 \pm 1^\circ\text{C}$ 下进行碳化反应至体系 pH 为 6.7~7 后再低速率碳化、陈化的方法制备纳米碳酸钙,但该法难以得到晶形规整且粒径可控的立方碳酸钙。专利文献 CN101570342A 采用低温碳化制备纳米碳酸钙,并在碳化过程采取中陈化并加入晶型修饰剂的方法获得粒径在 60~90nm 的硅酮胶专用纳米碳酸钙粒子,其陈化时间长达 30~60 小时,同时较低的温度下陈化,晶体的长大发育程度受限,易引起颗粒间的凝并生长和团聚。

[0005] 众所周知,碳化反应的工艺条件对碳酸钙的形貌有着重要的影响,对低温下的碳化反应而言,由于反应初期大量形核导致出现反应体系粘度升高、电导率骤降即所谓凝胶现象。虽然有很多纳米材料可用凝胶——溶胶法制备,利用反应过程中产生的凝胶现象得到需要获得的某些性能。但对于纳米碳酸钙而言,这种变化不仅不会提高产物的性能,更重要的是反应体系一旦发生了凝胶,就很难采取合适的措施进行补救,即凝胶体系的产生对碳酸钙产品质量的负面作用是不可逆转的,故采用已有的方法获得的产品粒子间多有凝并,难以获得形貌规整的立方形碳酸钙。

发明内容

[0006] 本发明的目的是公开一种立方形超细碳酸钙颗粒的制备方法,以解决现有技术的不足。

[0007] 本发明的方法,包括以下步骤:

[0008] (1)在温度 30~40℃ 下,将晶核形成促进剂加入质量百分浓度为 8~16% 的氢氧化钙悬浮液;

[0009] 所说的晶核形成促进剂选自葡萄糖、蔗糖或柠檬酸钠中的一种以上;晶核形成促进剂的加入量为碳酸钙质量的 0.2~1.5wt%;

[0010] (2)然后通入二氧化碳体积百分浓度为 36~99% 的气体,进行一次碳化反应,气体流量为 20~55m³/(h·m³石灰乳悬浮液),碳化至 pH 值为 8~12,停止碳化,此时悬浮液的温度为 50~75℃,添加碳酸钙质量 0.5%~3wt% 的晶型修饰剂,并陈化 0.5~10 小时;

[0011] 所说的晶型修饰剂选自氯化钠、碳酸钠、碳酸氢钠或氢氧化钠中的一种;

[0012] 所说的陈化是指在搅拌下保温;所说的搅拌可以是机械搅拌,也可以是气体鼓泡搅拌;

[0013] 陈化时间优选 2~8 小时,陈化温度为 55~75℃,陈化温度较低,粒子易凝并生长,而温度太高则立方形粒子有向板片状变化的趋势;

[0014] (3)继续通入二氧化碳体积百分浓度为 36~99% 的气体,进行二次碳化,气体流量为 20~55m³/(h·m³石灰乳悬浮液),当悬浮液的 pH 值降为 6.5~7.0 时,碳化反应结束;

[0015] (4)在碳化反应结束的碳酸钙悬浮液中,加入包覆剂水溶液,搅拌分散,进行包覆活化处理,然后趁热过滤,获得的产物进行干燥,即得所述的立方形超细碳酸钙颗粒;

[0016] 包覆剂水溶液质量浓度为 5~20wt%,温度为 70~95℃;

[0017] 所说包覆剂选自树脂酸、树脂酸碱金属盐、脂肪酸或脂肪酸碱金属盐中的一种以上;

[0018] 所述树脂酸选自松香酸;

[0019] 所述树脂酸碱金属盐选自钠盐或钾盐;

[0020] 所述脂肪酸选自硬脂酸、软脂酸或它们的混合酸;

[0021] 所述脂肪酸碱金属盐选自钠盐或钾盐;

[0022] 所说包覆剂的用量为碳酸钙质量计的 1.0~2.5wt%,包覆活化处理时间为 1~2 小时;

[0023] 发明的有益效果

[0024] 按本发明方法制备的碳酸钙粒子,粒径在 90~180nm 范围,形状为立方形,粒径可控且分布区间窄、晶形规整、分散性好,比表面积在 10~18m²/g,可广泛用作高档涂料、橡胶、塑料、密封胶等行业的功能性填料,赋予产品高性能和高附加值。

[0025] 本发明根据不同粒径的产品需求在反应起始阶段加入适当的晶核形成促进剂,同时控制起始石灰乳的氢氧化钙浓度与温度,二氧化碳浓度与流量,以达到控制反应的初期晶核的数量、大小,调节晶核的生长速率,避免了碳化反应初期体系出现的胶凝现象,尤为重要是在碳化反应过程中,根据体系中碳化反应进行的程度,适时加入晶型修饰剂改变碳化悬浮液中各项离子的浓度及相界面能,促进碳化悬浮液中氢氧化钙及碳酸钙达到溶解与结晶平衡的过程,使细小的碳酸钙粒子溶解进入悬浮液中,随后在其他较大的颗粒的晶格缺陷上发生重结晶析出,从而达到粒径大小可控;同时晶型修饰剂可调节碳酸钙粒子表面电荷,防止碳酸钙颗粒之间的团聚,尤其是在较高的温度下陈化,加快了体系的传质与扩散过程,有利于晶体致密化,使碳酸钙颗粒的表面能量密度较低,表面活性得到降低与稳定,其结果表现为颗粒形貌规整、分散性好,生产时间也大大降低。在应用上表现为更加优

越的光泽和易于分散、流变性能优良。同时本发明在碳化过程依碳化反应放热自然升温,无需传统的强制冷却换热系统,具有突出的节能降耗效果。

附图说明

[0026] 图 1 为实施例 1 制备的碳酸钙颗粒透射电子显微照片,标尺 100nm

[0027] 图 2 为实施例 2 制备的碳酸钙颗粒透射电子显微照片,标尺 100nm

[0028] 图 3 为实施例 3 制备的碳酸钙颗粒透射电子显微照片,标尺 200nm

[0029] 图 4 为对比例 1 制备的碳酸钙颗粒透射电子显微照片,标尺 100nm

[0030] 图 5 为对比例 2 制备的碳酸钙颗粒透射电子显微照片,标尺 100nm

具体实施方式

[0031] 以下通过实施例对本发明的具体实施方式进行叙述,但实施例并不限制本发明的保护范围。

[0032] 实施例 1

[0033] 在 10L 反应釜中,加入 8L 氢氧化钙质量百分浓度为 12wt% 的石灰乳,其温度为 36℃,并加入 14.4g 蔗糖,机械搅拌下通入二氧化碳浓度为 50% (体积分数) 的气体,进行碳化反应,气体流量为 230L/h,当碳化至 pH 为 10 时体系的温度为 53℃,停止通气并加入 7.2g 碳酸氢钠,升温至 55℃并陈化 4h 后,重新通入上述浓度的二氧化碳气体,待 pH 为 6.5 时停止通气,加入含 28.8g 硬脂酸钠、浓度为 20wt%、温度为 70℃的硬脂酸钠乳液,进行 1h 包覆活化处理,然后趁热过滤,滤饼在 100℃下干燥即得立方纳米碳酸钙。该产品为规整立方、粒径分布为 80 ~ 100nm,比表面为 17.2m²/g,且无团聚现象,见图 1。

[0034] 实施例 2

[0035] 在 10L 反应釜中加入 8L 氢氧化钙质量百分浓度为 16wt% 的精制石灰乳,其温度为 40℃,加入 3.8g 蔗糖,机械搅拌下通入二氧化碳浓度为 36% (体积分数) 的气体,进行碳化反应,气体流量为 300L/h,当碳化至 pH 为 12 时体系温度为 75℃,停止通气,保温并加入 19.2g 氯化钠,陈化 8h 后,重新通入二氧化碳气体,待 pH 为 6.8 时,停止通气。在此碳酸钙悬浮液中加入含硬脂酸钾 38.4g、浓度为 15% (重量浓度)、温度为 80℃的硬脂酸钾乳液,进行 2h 包覆活化处理,趁热过滤,滤饼在 100℃下干燥即得立方纳米碳酸钙。该产品粒径分布为 100 ~ 130nm,晶型为规则立方,比表面为 14.7m²/g,且无团聚现象,见图 2。

[0036] 实施例 3

[0037] 在 10L 反应釜中加入 8L 氢氧化钙质量百分浓度为 8wt% 的精制石灰乳,初始温度为 35℃,并加入 5g 蔗糖和 2.2 葡萄糖,搅拌并通入二氧化碳浓度为 67%(体积分数)的气体,进行碳化反应,气体流量为 160L/h,当碳化至 pH 为 9 时体系的温度为 50℃,停止通气并升温至 65℃,加入 19.2g NaOH,陈化 2h 后,重新通入二氧化碳气体,待 pH 为 6.5 时,停止通气并加入含 15.4g 松香酸钠、浓度为 10% (重量浓度)、温度为 85℃的松香酸钠乳液,进行 1.5h 包覆活化处理,趁热过滤,洗涤,滤饼在 100℃下干燥即得立方纳米碳酸钙。该产品粒径分布为 130 ~ 150nm,晶型为规则立方,比表面为 12.3m²/g,且无团聚现象,见图 3。

[0038] 实施例 4

[0039] 在 10L 反应釜中加入 8L 氢氧化钙质量百分浓度为 14wt% 的精制石灰乳,初始温度

为 30℃, 并加入 25.2g 柠檬酸钠, 搅拌并通入二氧化碳浓度为 98% (体积分数) 的气体, 进行碳化反应, 气体流量为 300L/h, 当碳化至 pH 为 8 时体系的温度为 53℃, 停止通气, 并升温至 75℃加入 50.4g 碳酸钠, 陈化 6h 后重新通入二氧化碳气体, 待 pH 为 7 时, 停止通气。在此浆料中加入含硬脂酸钠 16.8g、浓度为 5% (重量浓度)、温度为 95℃的硬脂酸钠乳液, 进行 2h 包覆活化处理, 趁热过滤, 滤饼在 100℃下干燥即得立方纳米碳酸钙。该产品粒径分为为 140 ~ 180nm, 晶型为规则立方, 比表面为 10.6m²/g, 且无团聚现象。

[0040] 对比例 1

[0041] 按实施例 1 相同的工艺条件, 所不同的是碳化反应起始温度为 22℃, 反应开始 15 分钟后体系出现胶凝现象, 当碳化至 pH 为 10 时体系的温度为 45℃停止通气, 并加热至 55℃时随后按实施例 1 同样条件进行至结束。所得产品粒径分布为 30 ~ 80nm, 颗粒凝并粘结严重, 比表面为 30m²/g, 见图 4。

[0042] 对比例 2

[0043] 按实施例 4 相同的工艺条件, 所不同的是陈化温度为 53℃。所得颗粒凝并严重, 比表面积为 15m²/g, 见图 5。

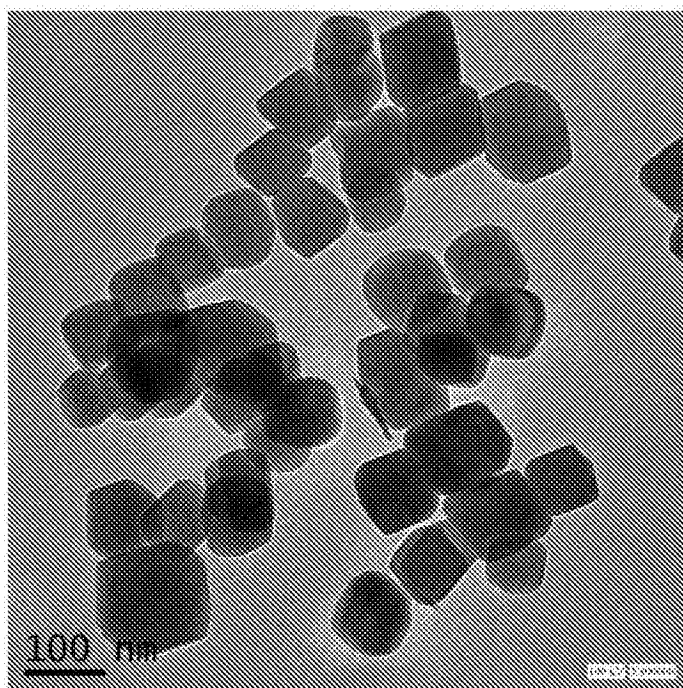


图 1

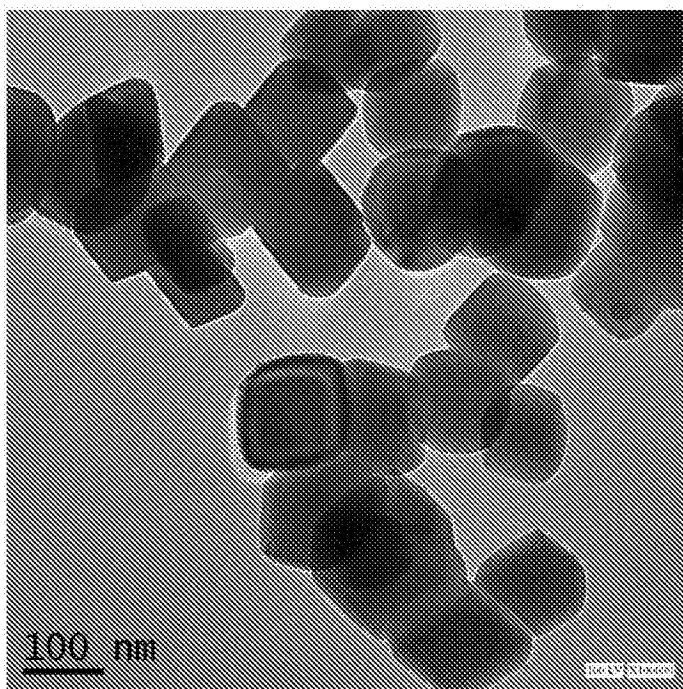


图 2

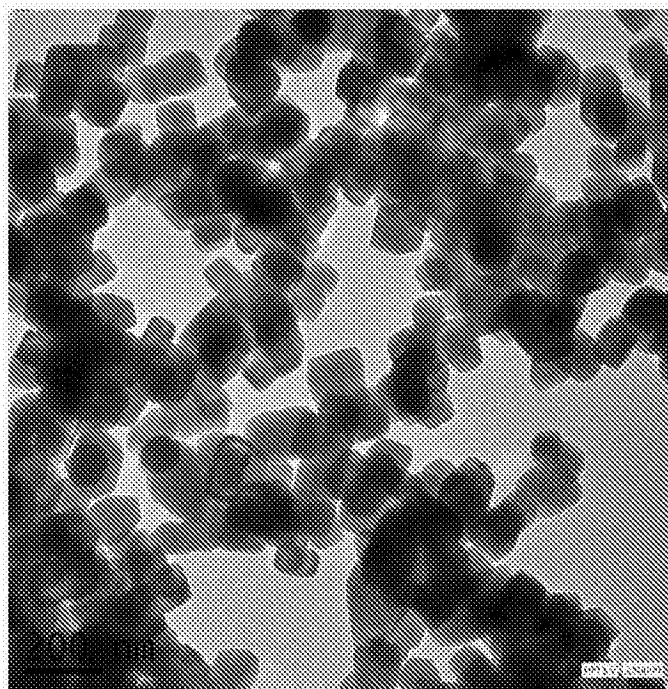


图 3

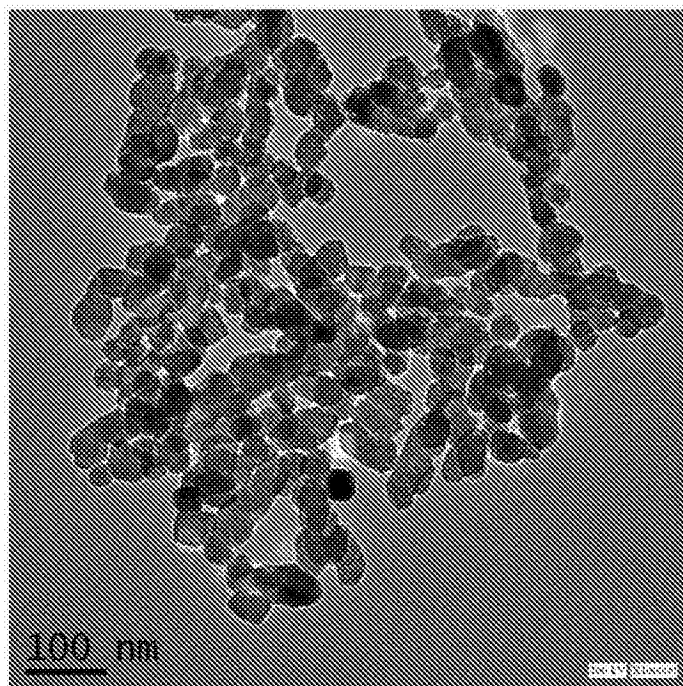


图 4

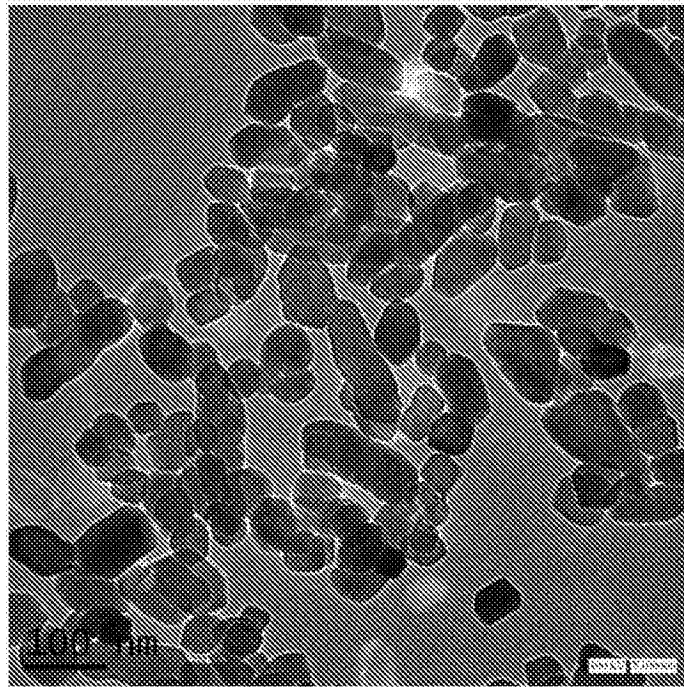


图 5