



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101691454 B

(45) 授权公告日 2013. 09. 18

(21) 申请号 200910075549. 6

(22) 申请日 2009. 09. 28

(73) 专利权人 石家庄市油漆厂

地址 050051 河北省石家庄市中山西路 433 号

(72) 发明人 王怀奎

(74) 专利代理机构 石家庄冀科专利商标事务所
有限公司 13108

代理人 李羨民 郭绍华

(51) Int. Cl.

C09C 1/02 (2006. 01)

C09C 3/10 (2006. 01)

C09D 7/12 (2006. 01)

C09D 11/02 (2006. 01)

C09D 167/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1330039 A, 2002. 01. 09, 摘要.

袁可等. 利用电石渣制备球形碳酸钙的新工艺. 《硅酸盐通报》. 2008, 第 27 卷 (第 3 期), 第 597 至 614 卷.

曾蕾等. 纳米碳酸钙的制备、表面改性及应用进展. 《精细化工中间体》. 2009, 第 39 卷 (第 4 期), 第 1 至 6 页.

审查员 胡清慧

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种球形纳米碳酸钙的制备方法及用途

(57) 摘要

一种球形纳米碳酸钙的制备方法及用途, 该球形纳米碳酸钙表面裹有一层偶联剂与高分子颜料分散剂混合雾化而形成的包膜; 所述偶联剂与高分子颜料分散剂的比例为 1 : 0. 5 ~ 2. 0。本发明具有良好的分散性和稳定性, 产品纯度高, 含有本发明所述球形纳米碳酸钙的油漆, 50℃ 储存 15 天, 细度无变化, 品质好, 不易返粗。本发明所述制备方法以电石渣为原料、无需高温锻烧预处理、能显著降低工艺难度和制造成本, 进行包膜处理, 提高了纳米钙在油漆油墨中应用的分散稳定性, 拓展了应用领域, 提高了附加值, 适于工业化批量生产。

1. 一种球形纳米碳酸钙,其特征在于,所述球形纳米碳酸钙表面裹有一层偶联剂与高分子颜料分散剂混合雾化而形成的包膜;所述偶联剂与高分子颜料分散剂的比例为1:0.5~2.0。

2. 根据权利要求1所述的球形纳米碳酸钙,其特征在于,所述偶联剂选自铬络合物偶联剂、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、铅类偶联剂、镁类偶联剂或锡类偶联剂中一种或几种。

3. 根据权利要求2所述的球形纳米碳酸钙,其特征在于,所述偶联剂为硅烷偶联剂或钛酸酯偶联剂。

4. 根据权利要求3所述的球形纳米碳酸钙,其特征在于,所述高分子颜料分散剂选自BYK-160、BYK-161或PD-85中的一种或其混合物。

5. 一种如权利要求1、2、3或4所述的球形纳米碳酸钙,其特征在于,将它用于制备油漆或油墨。

6. 一种制备如权利要求1、2、3或4所述球形纳米碳酸钙的方法,其特征在于,将固体碳酸钙在60~100℃下采用喷射方法烘干,并喷射偶联剂与高分子颜料分散剂混合气雾,即得球形纳米碳酸钙。

一种球形纳米碳酸钙的制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种球形纳米碳酸钙以及该球形纳米碳酸钙的制备方法及其用途。

背景技术

[0002] 据统计,全国每年生产的电石约 2000 万吨,按每消耗一吨电石产生废渣 1.2 吨计算,每年产生的电石渣就达到 2400 万吨以上。电石渣主要成分是氢氧化钙(含量达到 90% 以上),还含有其它一些杂质如 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 Al_2O_3 和碳渣等。轻质碳酸钙是以石灰石为原料,经消化为氢氧化钙浆液后用二氧化碳碳酸化反应制得的。轻质碳酸钙用途很广,主要用于橡胶、塑料、造纸和涂料、油墨等工业中充作填充剂,并可用于牙粉、牙膏、化妆品等日用化工制品中,还可用于有机合成、冶金、玻璃和石棉生产中。目前国内轻质碳酸钙的生产消费量达到数百万吨,并且还在以每年 10% 以上的增长速度逐年提高。由于电石渣中氢氧化钙含量很高,因此它是非常有价值的二次资源,并具有成本低,来源广的特点。用于生产有广泛用途的轻质碳酸钙微粉,既有利于减少污染,保护环境,又能变废为宝,创造巨大的经济效益。

[0003] 目前,以电石渣为原料制备轻质碳酸钙微粉可以作为一般的橡胶、塑料、涂料、油墨等行业的填充剂,它废物利用,对环境治理有极大的帮助。但是,普通方法取得的纳米碳酸钙由于存在分散稳定性的问题而多用于塑料等行业作添加剂,而很少用于涂料行业,这使得利用电石渣制得的纳米碳酸钙其附加值大大降低,限制了电石渣制纳米钙技术的应用与推广。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是克服现有技术之缺陷提供一种球形纳米碳酸钙,该球形纳米碳酸钙具有易分散、稳定性好等特点;此外本发明还涉及该球形纳米碳酸钙的制备方法及其用途。

[0005] 本发明所述问题是以下述技术方案实现的:

[0006] 一种球形纳米碳酸钙,该球形纳米碳酸钙表面裹有一层偶联剂与高分子颜料分散剂混合雾化而形成的包膜;所述偶联剂与高分子颜料分散剂的比例为 1 : 0.5 ~ 2.0。

[0007] 上述球形纳米碳酸钙,所述偶联剂选自铬络合物偶联剂、硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、锆类偶联剂、镁类偶联剂或锡类偶联剂中一种或几种。

[0008] 上述球形纳米碳酸钙,所述偶联剂为硅烷偶联剂或钛酸酯偶联剂。

[0009] 上述球形纳米碳酸钙,所述高分子颜料分散剂选自 BYK-160、BYK-161 或 PD-85 中的一种或其混合物。

[0010] 一种制备所述球形纳米碳酸钙的方法,将固体碳酸钙在 60 ~ 100℃ 下采用喷射方法烘干,并喷射偶联剂与高分子颜料分散剂的混合气雾,即得球形纳米碳酸钙。

[0011] 上述制备球形纳米碳酸钙的方法,所述固体碳酸钙按以下步骤制备:

[0012] a、将电石渣与水混匀,用酸调 $\text{pH} = 7 \sim 8$,室温搅拌 1 ~ 6 小时,滤去不溶物得澄

清溶液；所述酸为氯化铵、谷氨酸、甘氨酸、赖氨酸、蛋氨酸、色氨酸、苯丙氨酸、缬氨酸或亮氨酸中的一种；

[0013] b、在 5 ~ 75℃ 下，向澄清溶液中边搅拌边通入 CO₂ 进行碳化反应，CO₂ 气流量为 0.1 ~ 5.0/min、搅拌速率 100 ~ 3000rpm(转/分)，当反应体系 pH 值从强碱性降低到低于 7.0 时，结束反应，得反应物纳米碳酸钙，过滤，洗涤，得固体产物。

[0014] 上述制备球形纳米碳酸钙的方法，所述电石渣与水的比例为 1 : 3 ~ 10。

[0015] 上述制备球形纳米碳酸钙的方法，所述酸与电石渣干基的重量比为 1.0 ~ 3.0 : 1。

[0016] 上述球形纳米碳酸钙，它用于制备油漆或油墨。

[0017] 本发明所述的球形纳米碳酸钙具有良好的分散性和稳定性，产品纯度高，含有本发明所述球形纳米碳酸钙的油漆，50℃ 储存 15 天，细度无变化，品质好，不易返粗，拓展了纳米碳酸钙的应用范围。本发明所述球形纳米碳酸钙的制备方法以电石渣为原料、无需高温煅烧预处理、也无需加入昂贵的添加剂的纳米钙合成方法，其中氯化铵、谷氨酸、甘氨酸、赖氨酸、蛋氨酸等酸性溶液能循环利用。本发明能显著降低工艺难度和制造成本，通过用严格控制碳化温度、严格控制通气量可以得到纳米级的碳酸钙。在制备的同时，进行包膜处理，提高了纳米钙在油漆油墨中应用的分散稳定性，拓展了应用领域，提高了附加值。通过本方法得到的产品纯度高、粒度小、减轻环境污染、适于工业化批量生产。

具体实施方式

[0018] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0019] 实施例 1：

[0020] (1) 溶液制取：将电石渣直接加入 3 倍的水混匀，按电石渣（干基）与氯化铵重量比为 1 : 1.0 的比例在电石渣浆液中加入氯化铵，调整 pH 值 = 7 ~ 8，在室温浸取搅拌反应 1 小时，过滤除去不溶物后得到澄清溶液。

[0021] (2) 碳化：将上述澄清溶液置于反应装置中，控制反应温度在 5℃ 之间，边搅拌边通入 CO₂ 进行碳化反应，保持 CO₂ 气流量为 0.1/min、搅拌速率 100 ~ 3000rpm(转/分)，用 pH 计或 pH 试纸监测反应体系的 pH 值变化。当反应体系 pH 值从强碱性降低到低于 7.0 时，即可结束反应，得反应物纳米碳酸钙，过滤，洗涤，得固体产物。

[0022] (3) 活化干燥：在 60℃ 温度下，将过滤出的固体采取喷射方式烘干，同时，喷射钛酸偶联剂酯与高分子量颜料分散剂 1 : 0.5 的混合气雾，便可得到球形纳米级碳酸钙。

[0023] 所述高分子颜料分散剂选自德国毕克公司生产的 BYK-160、BYK-161 或 PD-85 中的一种或其混合物。

[0024] 实施例 2：

[0025] (1) 溶液制取：将电石渣直接加入 4 倍的水混匀，按电石渣（干基）与谷氨酸重量比为 1 : 1.5 的比例在电石渣浆液中加入谷氨酸，调整 pH 值 = 7 ~ 8，在室温浸取搅拌反应 6 小时，过滤除去不溶物后得到澄清溶液。

[0026] (2) 碳化：将上述澄清溶液置于反应装置中，控制反应温度在 35℃ 之间，边搅拌边通入 CO₂ 进行碳化反应，保持 CO₂ 气流量为 0.5/min、搅拌速率 100 ~ 3000rpm(转/分)，用 pH 计或 pH 试纸监测反应体系的 pH 值变化。当反应体系 pH 值从强碱性降低到低于 7.0 时，

即可结束反应,得反应物纳米碳酸钙,过滤,洗涤,得固体产物。

[0027] (3) 活化干燥:在 100℃温度下,将过滤出的固体采取喷射方式烘干,同时,喷射硅烷偶联剂与高分子量颜料分散剂 1 : 0.5 混合气雾,便可得到球形纳米级碳酸钙。

[0028] 实施例 3:

[0029] (1) 溶液制取:将电石渣直接加入 6 倍的水混匀,按电石渣(干基)与甘氨酸重量比为 1 : 2.0 的比例在电石渣浆液中加入甘氨酸,调整 PH 值 = 7 ~ 8,在室温浸取搅拌反应 2 小时,过滤除去不溶物后得到澄清溶液。

[0030] (2) 碳化:将上述澄清溶液置于反应装置中,控制反应温度在 45℃之间,边搅拌边通入 CO₂ 进行碳化反应,保持 CO₂ 气流量为 2.5/min、搅拌速率 100 ~ 3000rpm(转/分),用 pH 计或 pH 试纸监测反应体系的 pH 值变化。当反应体系 pH 值从强碱性降低到低于 7.0 时,即可结束反应,得反应物纳米碳酸钙,过滤,洗涤,得固体产物。

[0031] (3) 活化干燥:在 80℃温度下,将过滤出的固体采取喷射方式烘干,同时,喷射铬络合物偶联剂与高分子量颜料分散剂 1 : 2.0 比例的混合气雾,便可得到球形纳米级碳酸钙。

[0032] 实施例 4:

[0033] (1) 溶液制取:将电石渣直接加入 10 倍的水混匀,按电石渣(干基)与赖氨酸重量比为 1 : 3.0 的比例在电石渣浆液中加入赖氨酸,调整 pH 值 = 7 ~ 8,在室温浸取搅拌反应 5 小时,过滤除去不溶物后得到澄清溶液。

[0034] (2) 碳化:将上述澄清溶液置于反应装置中,控制反应温度在 75℃之间,边搅拌边通入 CO₂ 进行碳化反应,保持 CO₂ 气流量为 5.0/min、搅拌速率 100 ~ 3000rpm(转/分),用 pH 计或 pH 试纸监测反应体系的 pH 值变化。当反应体系 pH 值从强碱性降低到低于 7.0 时,即可结束反应,得反应物纳米碳酸钙,过滤,洗涤,得固体产物。

[0035] (3) 活化干燥:在 65℃温度下,将过滤出的固体采取喷射方式烘干,同时,喷射铝类偶联剂与高分子量颜料分散剂 1 : 2.0 比例的混合气雾,便可得到球形纳米级碳酸钙。

[0036] 实施例 5:

[0037] (1) 溶液制取:将电石渣直接加入 8 倍的水混匀,按电石渣(干基)与蛋氨酸重量比为 1 : 2.5 的比例在电石渣浆液中加入蛋氨酸,调整 pH 值 = 7 ~ 8,在室温浸取搅拌反应 3 小时,过滤除去不溶物后得到澄清溶液。

[0038] (2) 碳化:将上述澄清溶液置于反应装置中,控制反应温度在 65℃之间,边搅拌边通入 CO₂ 进行碳化反应,保持 CO₂ 气流量为 4.5/min、搅拌速率 100 ~ 3000rpm(转/分),用 pH 计或 pH 试纸监测反应体系的 pH 值变化。当反应体系 pH 值从强碱性降低到低于 7.0 时,即可结束反应,得反应物纳米碳酸钙,过滤,洗涤,得固体产物。

[0039] (3) 活化干燥:在 95℃温度下,将过滤出的固体采取喷射方式烘干,同时,喷射镁类偶联剂与高分子量颜料分散剂 1 : 1.0 比例的混合气雾,便可得到球形纳米级碳酸钙。

[0040] 实施例 6:

[0041] (1) 溶液制取:将电石渣直接加入 7 倍的水混匀,按电石渣(干基)与色氨酸重量比为 1 : 1.2 的比例在电石渣浆液中加入色氨酸,调整 PH 值 = 7 ~ 8,在室温浸取搅拌反应 4 小时,过滤除去不溶物后得到澄清溶液。

[0042] (2) 碳化:将上述澄清溶液置于反应装置中,控制反应温度在 15℃之间,边搅拌边

通入 CO₂ 进行碳化反应,保持 CO₂ 气流量为 4.0/min、搅拌速率 100 ~ 3000rpm(转/分),用 pH 计或 pH 试纸监测反应体系的 pH 值变化。当反应体系 pH 值从强碱性降低到低于 7.0 时,即可结束反应,得反应物纳米碳酸钙,过滤,洗涤,得固体产物。

[0043] (3) 活化干燥:在 70℃ 温度下,将过滤出的固体采取喷射方式烘干,同时,喷射锡类偶联剂与高分子量颜料分散剂 1 : 1.0 比例的混合气雾,便可得到球形纳米级碳酸钙。

[0044] 实施例 7:

[0045] (1) 溶液制取:将电石渣直接加入 5 倍的水混匀,按电石渣(干基)与苯丙氨酸重量比为 1 : 2.8 的比例在电石渣浆液中加入苯丙氨酸,调整 pH 值 = 7 ~ 8,在室温浸取搅拌反应 6 小时,过滤除去不溶物后得到澄清溶液。

[0046] (2) 碳化:将上述澄清溶液置于反应装置中,控制反应温度在 25℃ 之间,边搅拌边通入 CO₂ 进行碳化反应,保持 CO₂ 气流量为 3.0/min、搅拌速率 100 ~ 3000rpm(转/分),用 pH 计或 pH 试纸监测反应体系的 pH 值变化。当反应体系 pH 值从强碱性降低到低于 7.0 时,即可结束反应,得反应物纳米碳酸钙,过滤,洗涤,得固体产物。

[0047] (3) 活化干燥:在 90℃ 温度下,将过滤出的固体采取喷射方式烘干,同时,喷射钛酸酯偶联剂与高分子量颜料分散剂 1 : 1.5 比例的混合气雾,便可得到球形纳米级碳酸钙。

[0048] 实施例 8:

[0049] (1) 溶液制取:将电石渣直接加入 9 倍的水混匀,按电石渣(干基)与缬氨酸重量比为 1 : 2.2 的比例在电石渣浆液中加入缬氨酸,调整 pH 值 = 7 ~ 8,在室温浸取搅拌反应 4 小时,过滤除去不溶物后得到澄清溶液。

[0050] (2) 碳化:将上述澄清溶液置于反应装置中,控制反应温度在 55℃ 之间,边搅拌边通入 CO₂ 进行碳化反应,保持 CO₂ 气流量为 3.5/min、搅拌速率 100 ~ 3000rpm(转/分),用 pH 计或 pH 试纸监测反应体系的 pH 值变化。当反应体系 pH 值从强碱性降低到低于 7.0 时,即可结束反应,得反应物纳米碳酸钙,过滤,洗涤,得固体产物。

[0051] (3) 活化干燥:在 75℃ 温度下,将过滤出的固体采取喷射方式烘干,同时,喷射硅烷偶联剂与高分子量颜料分散剂 1 : 1.5 比例的混合气雾,便可得到球形纳米级碳酸钙。

[0052] 实施例 9:

[0053] (1) 溶液制取:将电石渣直接加入 10 倍的水混匀,按电石渣(干基)与亮氨酸重量比为 1 : 1.7 的比例在电石渣浆液中加入亮氨酸,调整 pH 值 = 7 ~ 8,在室温浸取搅拌反应 3 小时,过滤除去不溶物后得到澄清溶液。

[0054] (2) 碳化:将上述澄清溶液置于反应装置中,控制反应温度在 40℃ 之间,边搅拌边通入 CO₂ 进行碳化反应,保持 CO₂ 气流量为 1.0/min、搅拌速率 100 ~ 3000rpm(转/分),用 pH 计或 pH 试纸监测反应体系的 pH 值变化。当反应体系 pH 值从强碱性降低到低于 7.0 时,即可结束反应,得反应物纳米碳酸钙,过滤,洗涤,得固体产物。

[0055] (3) 活化干燥:在 85℃ 温度下,将过滤出的固体采取喷射方式烘干,同时,喷射钛酸酯偶联剂与高分子量颜料分散剂 1 : 2.0 比例的混合气雾,便可得到球形纳米级碳酸钙。

[0056] 实施例 10.

[0057] (1) 溶液制取:将电石渣直接加入 8 倍的水混匀,按电石渣(干基)与亮氨酸重量比为 1 : 2.0 的比例在电石渣浆液中加入亮氨酸,调整 pH 值 = 7 ~ 8,在室温浸取搅拌反应 1 小时,过滤除去不溶物后得到澄清溶液。

[0058] (2) 碳化 :将上述澄清溶液置于反应装置中,控制反应温度在 60℃之间,边搅拌边通入 CO₂ 进行碳化反应,保持 CO₂ 气流量为 1.5/min、搅拌速率 100 ~ 3000rpm(转/分),用 pH 计或 pH 试纸监测反应体系的 pH 值变化。当反应体系 pH 值从强碱性降低到低于 7.0 时,即可结束反应,得反应物纳米碳酸钙,过滤,洗涤,得固体产物。

[0059] (3) 活化干燥 :在 80℃温度下,将过滤出的固体采取喷射方式烘干,同时,喷射硅烷偶联剂与高分子量颜料分散剂 1 : 2.0 比例的混合气雾,便可得到球形纳米级碳酸钙。

[0060] 实施例 11 :

[0061] 制漆 :用长油度醇酸树脂 70g、纳米碳酸钙 10g、钛白粉 20g,研磨分散至细度 20um,50℃贮存 15 天,检测细度,无变化。