



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104788905 A

(43) 申请公布日 2015. 07. 22

(21) 申请号 201510167423. 7

(22) 申请日 2015. 04. 09

(71) 申请人 无锡中天固废处置有限公司

地址 214142 江苏省无锡市新区鸿山镇后宅
鸿山路 66 号

(72) 发明人 王浩 夏燕兰 张玉芳 李祥

(74) 专利代理机构 无锡华源专利事务所(普通
合伙) 32228

代理人 聂汉钦

(51) Int. Cl.

C08L 63/00(2006. 01)

C08L 91/06(2006. 01)

C08K 13/04(2006. 01)

C08K 7/14(2006. 01)

C08K 5/10(2006. 01)

C08K 5/5419(2006. 01)

C08K 5/11(2006. 01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种废弃线路板中非金属粉末的表面改性方法

(57) 摘要

一种废弃线路板中非金属粉末的表面改性方法,通过高温加热式混合机将废弃线路板非金属粉末、表面改性剂及改性助剂按照质量比为100:0.3~1.5:4混合均匀,并在温度为80~120℃范围内进行改性。本发明实现了废弃线路板的资源化再利用,既解决了废弃线路板处理的环境污染,又节约了生产成本,节能减排,创造了巨大的经济效益,具有重大的环保意义。

1. 一种废弃线路板中非金属粉末的表面改性方法,其特征在于通过高温加热式混合机将废弃线路板非金属粉末、表面改性剂及改性助剂按照质量比为 100:0.3 ~ 1.5:4 混合均匀,并在温度为 80 ~ 120℃ 范围内进行改性;

所述表面改性剂为以下种类中的任意一种:铝酸酯偶联剂 LD-B、硼酸酯偶联剂 LD-100P、异丙氧基三羧酸酐基钛酸酯偶联剂 LD-A 和 LD-101、 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂 LD-570;

或者所述表面改性剂为由以下任意两种表面改性剂按质量为 1:1 组成的复合表面改性剂:单烷氧基不饱和脂肪酸钛酸酯 LD-105、螯合型焦磷酸钛酸酯偶联剂 LD-311、铝锆酸酯偶联剂 LD-139;

所述改性助剂为液态石蜡。

2. 根据权利要求 1 所述的废弃线路板中非金属粉末的表面改性方法,其特征在于具体步骤如下:

将称量好的液态石蜡加热到 60 ~ 80℃,同时将称量好的表面改性剂溶解在液态石蜡中,加热搅拌均匀后,喷洒到高温加热式混合机中与事先称量好的废弃线路板非金属粉末进行混合改性,改性温度控制在 80 ~ 120℃,改性时间 8 ~ 20min;表面改性剂在非金属粉末表面形成一层改性剂包覆层,达到对非金属粉末进行表面改性的效果。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的废弃线路板中非金属粉末的表面改性方法,其特征在于所述废弃线路板非金属粉末的粒径为 100 ~ 300 目。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的废弃线路板中非金属粉末的表面改性方法,其特征在于表面改性之前,先对废弃线路板非金属粉末进行预处理;所述预处理方法为将废弃线路板非金属粉末通过行星磨进行二次研磨,研磨时间 30 ~ 40min。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的废弃线路板中非金属粉末的表面改性方法,其特征在于改性后的废弃线路板非金属粉末活化度大于 98%,吸油值 26 ~ 35cm³/100g,松散堆积密度 320 ~ 400g/L。

一种废弃线路板中非金属粉末的表面改性方法

技术领域

[0001] 本发明涉及固体废弃物综合利用技术领域,尤其是涉及废弃线路板中非金属粉末的表面改性剂及其改性制备方法。

背景技术

[0002] 废弃线路板的主要来源是废弃电子电器产品以及印刷线路板生产过程中产生的边角料,其中边角料占印刷线路板总量的 15%左右。我国不仅是家用电器的生产和消费大国,也是印刷线路板的生产大国,每年将产生 230 万吨电子废弃物。

[0003] 非金属粉末传统的处理处置方法是焚烧和填埋,焚烧可以回收能量,但会产生二噁英等有毒有害物质,而且废弃线路板中因含有玻璃纤维等填料而难以燃烧。填埋不仅占用土地,而且还会污染环境。非金属粉末一般占废弃线路板质量的 60%以上,主要成分是玻璃纤维、热固性环氧树脂和各种添加剂,若能将这些非金属粉末回收利用,既能缓解废弃物处置压力,减少二次污染,又能降低材料成本,具有相当的经济和环保意义。

[0004] 目前,塑料和橡胶行业都广泛添加各种填料,主要以滑石粉、碳酸钙为主,年使用量在 3500 万吨左右。据 2013 年行业统计分析,我国年生产橡胶、塑料等合成材料制品为 10000 万吨左右,这些制品需要填充料占总产量的 1/3 以上。若能将废旧线路板中的非金属粉末材料进行改性处理,直接应用于塑料和橡胶行业,不仅解决了废旧线路板带来的环境污染问题,又节约资源,降低了生产成本,具有重大的环境、社会和经济效益。

发明内容

[0005] 针对现有技术存在的上述问题,本申请人提供了一种废弃线路板中非金属粉末的表面改性方法。本发明实现了废弃线路板的资源化再利用,既解决了废弃线路板处理的环境污染,又节约了生产成本,节能减排,创造了巨大的经济效益,具有重大的环保意义。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种废弃线路板中非金属粉末的表面改性方法,通过高温加热式混合机将废弃线路板非金属粉末、表面改性剂及改性助剂按照质量比为 100:0.3~1.5:4 混合均匀,并在温度为 80~120℃范围内进行改性;

[0008] 所述表面改性剂为以下种类中的任意一种:铝酸酯偶联剂 LD-B、硼酸酯偶联剂 LD-100P、异丙氧基三羧酸酐基钛酸酯偶联剂 LD-A 和 LD-101、 γ -(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷偶联剂 LD-570;

[0009] 或者所述表面改性剂为由以下任意两种表面改性剂按质量为 1:1 组成的复合表面改改性剂:单烷氧基不饱和脂肪酸钛酸酯 LD-105、螯合型焦磷酸钛酸酯偶联剂 LD-311、铝锆酸酯偶联剂 LD-139;

[0010] 所述改性助剂为液态石蜡。

[0011] 具体步骤如下:

[0012] 将称量好的液态石蜡加热到 60~80℃,同时将称量好的表面改性剂溶解在液态

石蜡中,加热搅拌均匀后,喷洒到高温加热式混合机中与事先称量好的废弃线路板非金属粉末进行混合改性,改性温度控制在 80 ~ 120℃,改性时间 8 ~ 20min;表面改性剂在非金属粉末表面形成一层改性剂包覆层,达到对非金属粉末进行表面改性的效果。

[0013] 所述废弃线路板非金属粉末的粒径为 100 ~ 300 目。

[0014] 将废弃线路板非金属粉末通过行星磨进行二次研磨,研磨时间 30 ~ 40min。

[0015] 改性后的废弃线路板非金属粉末活化度大于 98%,吸油值 26 ~ 35cm³/100g,松散堆积密度 320 ~ 400g/L。

[0016] 本发明有益的技术效果在于:

[0017] 本发明的目的在于提供多种废弃线路板中非金属树脂粉末表面改性剂,及不同改性剂对非金属粉末改性制备方法,最终获得接有表面官能团的改性非金属粉末。这种改性方法具有简便灵活,适应面广,工艺简单,成本低,改性后可直接得到产品,易于连续化、自动化等优点。

[0018] 将废弃线路板非金属粉末通过研磨机进行二次球磨,既能回收铜粉,又能减小非金属粉末的颗粒粒径。改性后的非金属粉末颗粒均匀、分散性能优异、同时具备多功能基团,可应用于塑料、橡胶、涂料等行业,用于制备复合材料,能提高所复合材料拉伸、韧性、冲击等力学性能。改性后的非金属粉末分散均匀、活化度高,改善了材料的加工流动性,增加了非金属粉末的用量,提高了复合材料的物理机械性能的效果,并大幅度地降低复合材料的生产成本,扩大在工业生产上的应用范围,提高非金属粉末的附加功能和价值。为废弃线路板非金属材料的回收利用提供了一条途径,能有效地避免焚烧和填埋造成的环境污染。

[0019] 本发明采用干法改性,工艺相对简单,易操作,且没有粉尘污染。对非金属树脂粉末表面存在大量的环氧基、醇羟基和少量的硅醇基等极性基团通过表面改性剂等助剂进行接枝改性,使其具备多功能性,例如疏水性,同时提高基体材料的物化性能。改性后的非金属树脂粉末可以与高分子材料进行共混挤出,制备高分子复合材料。而改性剂的加入,不仅能提高两者的相容性,还能提高复合材料的拉伸、韧性、冲击力学性能,广泛应用于防水卷材、涂料和塑料等方面。

[0020] 由于线路板是由环氧树脂与增强材料如玻璃纤维复合而成,具有刚性和韧性。将废弃线路板粉碎成 100 ~ 300 目的颗粒后,颗粒表面暴露在空气中的是二氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化硼、氧化镁、氧化钠等无机非金属材料,以及端部含有环氧基、苯环、烷基、醇羟基等官能团的有机非金属材料。这些材料在颗粒表面的分布并不均匀,为了使改性过程中对颗粒表面的包覆更加均匀,可以先对废弃线路板的非金属粉末进行浸泡双氧水的预处理,改变颗粒表面电荷分布情况,促进颗粒与表面改性剂的结合。

具体实施方式

[0021] 下面结合实施例对本发明进行具体描述。需要说明的是,实施例是对本发明的进一步说明,而不是限制本发明的范围。

[0022] 实施例 1

[0023] 一种废弃线路板中的改性非金属粉末,由按照固液比的下述组分制备而成:非金属粉末:硼酸酯偶联剂:液体石蜡 = 100:1:4。所用废弃线路板非金属粉末的粒径为 300 目。

[0024] 所述废弃线路板中非金属粉末的改性,采用干法改性的方式。具体步骤为:分别称取硼酸酯偶联剂 1 份、液体石蜡 4 份和非金属粉末 100 份,将称量好的液态石蜡加热到 70℃,同时将称量好的硼酸酯偶联剂溶解在液态石蜡中,加热搅拌均匀后,喷洒到高温加热式混合机中与事先称好的非金属粉末进行高速混合改性,改性温度控制在 90℃,改性时间 8min,控制高温加热式混合机重复搅拌 4 次,采用鼓风干燥箱进行干燥,干燥 12 小时。

[0025] 改性后的非金属粉末活化度为 98%,吸油值为 28cm³/100g,松散堆积密度为 400g/L。

[0026] 实施例 2

[0027] 一种废弃线路板中的改性非金属粉末,由按照固液比的下述组分制备而成:非金属树脂粉末:异丙氧基三羧酸酐基钛酸酯偶联剂 LD-101:液体石蜡=100:0.8:4。所用废弃线路板非金属粉末的粒径为 200 目。

[0028] 所述废弃线路板中非金属粉末的改性,采用干法改性的方式。具体步骤为:分别称取异丙氧基三羧酸酐基钛酸酯偶联剂 LD-101 0.8 份、液体石蜡 4 份和非金属粉末 100 份,将称量好的液态石蜡加热到 80℃,同时将称量好的异丙氧基三羧酸酐基钛酸酯偶联剂 LD-101 溶解在液态石蜡中,加热搅拌均匀后,喷洒到高温加热式混合机中与事先称好的非金属粉末进行高速混合改性,改性温度控制在 95℃,改性时间 8min,控制高温加热式混合机重复搅拌 4 次,采用鼓风干燥箱进行干燥,干燥 12 小时。

[0029] 改性后的非金属粉末活化度为 98%,吸油值为 27cm³/100g,松散堆积密度为 373g/L。

[0030] 实施例 3

[0031] 一种废弃线路板中的改性非金属粉末,由按照固液比的下述组分制备而成:非金属树脂粉末:单烷氧基不饱和脂肪酸钛酸酯 LD-105:铝锆酸酯偶联剂 LD-139:液体石蜡=100:0.5:0.5:4。所用废弃线路板非金属粉末的粒径为 100 目。

[0032] 所述废弃线路板中非金属粉末的改性,采用干法改性的方式。具体步骤为:分别称取单烷氧基不饱和脂肪酸钛酸酯 LD-105 0.5 份、铝锆酸酯偶联剂 LD-139 0.5 份、液体石蜡 4 份和非金属粉末 100 份,将称量好的液态石蜡加热到 80℃,同时将称量好的单烷氧基不饱和脂肪酸钛酸酯 LD-105 和铝锆酸酯偶联剂 LD-139 溶解在液态石蜡中,加热搅拌均匀后,喷洒到高温加热式混合机中与事先称好的非金属粉末进行高速混合改性,改性温度控制在 100℃,改性时间 8min,控制高温加热式混合机重复搅拌 4 次,采用鼓风干燥箱进行干燥,干燥 12 小时。

[0033] 改性后的非金属粉末活化度为 98.6%,吸油值为 28cm³/100g,松散堆积密度为 320g/L。

[0034] 实施例 4

[0035] 将废弃线路板非金属粉末通过行星磨进行二次研磨,研磨时间 30min。后续的所有表面改性方法均与实施例 1 相同。

[0036] 改性后的非金属粉末活化度为 99.2%,吸油值为 31cm³/100g,松散堆积密度为 400g/L。

[0037] 实施例 5

[0038] 将废弃线路板非金属粉末通过行星磨进行二次研磨,研磨时间 40min。后续的所有

表面改性方法均与实施例 2 相同。

[0039] 改性后的非金属粉末活化度为 99.3%，吸油值为 $35.2\text{cm}^3/100\text{g}$ ，松散堆积密度为 375g/L 。

[0040] 实施例 6

[0041] 将废弃线路板非金属粉末通过行星磨进行二次研磨，研磨时间 35min。后续的所有表面改性方法均与实施例 3 相同。

[0042] 改性后的非金属粉末活化度为 99.1%，吸油值为 $33\text{cm}^3/100\text{g}$ ，松散堆积密度为 320g/L 。

[0043] 采用上述方案制备的改性非金属粉末，改性后的非金属粉末分散均匀、活化度高，改善了材料的加工流动性，增加了非金属粉末的用量，提高了复合材料的物理机械性能的效果，并大幅度地降低复合材料的生产成本，扩大在工业生产上的应用范围，提高非金属粉末的附加功能和价值。为废弃线路板非金属材料的回收利用提供了一条途径，能有效地避免焚烧和填埋造成的环境污染。

[0044] 上述对实施例的描述是为了便于该技术领域的普通技术人员理解和应用本发明。熟悉本领域技术的人员显然可以容易地对这些实施实例做出各种修改，并把在此说明的一般原理应用到其他实施例中而不必经过创造性的劳动。因此，本发明不限于这里的实施例，本领域技术人员根据本发明的揭示，对本发明做出的改进和修改都应该在本发明的保护范围之内。

[0045] 此外，应当理解，虽然本说明书按照实施方式加以描述，但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案，说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见，本领域技术人员应当将说明书作为一个整体，各实施例中的技术方案也可以经适当组合，形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。