(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103435937 B
(45)授权公告日 2016.03.30

(21)申请号 201310380778.5

(22)申请日 2013.08.28

(73)专利权人 贵州开磷遵义碱厂
地址 563004 贵州省遵义市南舟路320号

(72)发明人 王稚阳 梅桂 李静 吕丹 唐兴兰 赵伦东 王璐 雷云霄 王红民 宋梓廉 王云亮 廖志林 田勇

(74)专利代理机构 贵阳中工知识产权代理事务所 52106
代理人 刘安宁

(51)Int.Cl.
C08L 27/06(2006.01)
C08K 9/04(2006.01)
C08K 3/30(2006.01)

(56)对比文件
CN 102351448 A,2012.02.15,
艾江鹏．磷石膏用作PVC填料研究．《万方学位论文数据库》.2012, 第18、19、22、23、26页．

审查员 朱爱玉

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

将磷石膏用作聚氯乙烯树脂填料的方法

(57)摘要

本发明公开了将磷石膏用作聚氯乙烯树脂填料的方法，该方法先对磷石膏进行改性处理，磨细时加入偶联剂，即得到可用于作聚氯乙烯树脂填料的产品，具体做法：(1)筛分，(2)煅烧，(3)磨细并加入偶联剂，(4)混合，得到铝酸酯改性磷石膏填料。本方法优点：①磷石膏经筛分、煅烧，去除其中的有机杂质和结晶水，提高白度，再经粉磨控制颗粒粒径，满足PVC填料要求，成本低；②改性均匀、效果好；无外加水进入，避免了PVC加工过程中起泡；③工艺简单、成本低，可加快磷石膏在PVC树脂中的塑化，加工流变性能优良，易于成型。适用于高分子材料增强增韧，不仅可用于PVC树脂，还可用作PE、PP、PS等材料的填料。

CN 103435937 B

1. 将磷石膏用作聚氯乙烯树脂填料的方法，其特征在于：先对磷石膏进行改性处理，磨细时加入偶联剂，即得到可用于作聚氯乙烯树脂填料的产品，具体做法是：

(1) 筛分：先对磷石膏进行筛分，去除一部分粒径大于 100 目的颗粒，减少对 PVC 树脂热稳定性有影响的杂质含量；

(2) 煅烧：将筛分后的磷石膏放入煅烧设备中于 450℃环境下煅烧，使 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 失去全部结晶水成为硬石膏；同时磷石膏经 450℃温度保温 90min，得到白度为 85 的无水磷石膏；

(3) 磨细并加入偶联剂：将无水磷石膏置于球磨机中磨细，选用铝酸酯偶联剂，用液体石蜡做溶剂稀释，得到的稀释液分 2 ～ 3 次加入球磨机中的无水磷石膏细粉里，所用偶联剂的质量为无水磷石膏细粉的 2%；磨成粒度为 800 目的细粉后出料；

(4) 混合：将上一步的出料放入高速混合机中搅拌，利用物料自摩擦加热，待温度达到 110℃出料，得到用作聚氯乙烯树脂填料的铝酸酯改性磷石膏填料。

2. 如权利要求 1 的方法，其特征在于所述筛分过程用 100 目筛进行。

3. 如权利要求 1 的方法，其特征在于所述煅烧过程是电炉完成。

4. 如权利要求 1 的方法，其特征在于所述偶联剂中，用来稀释的液体石蜡与铝酸酯的质量比为 1 ： 1 ～ 2 ： 1。

5. 如权利要求 1 的方法，其特征在于所述混合过程中搅拌时间为 10min ～ 15min，温度达到 110℃。

将磷石膏用作聚氯乙烯树脂填料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及氯乙烯的共聚物，也涉及磷石膏，具体而言，涉及聚氯乙烯树脂的填料。

背景技术

[0002] 在塑料加工中，加入粉体填料，可达到增量及降低成本的作用，能改善或提高塑料制品的物理力学性能、耐磨性能、热学性能、耐老化性能，并且克服塑料不耐低温、低刚性、易膨胀性、易蠕变性等缺点。所以，填料既有增量作用，又有改性效果；有些填料具有活性，还能起到补强作用。

[0003] 磷石膏是磷肥工业的固体废渣，每生产 1t 磷酸约产生 4.5 ～ 5.0t 磷石膏。我国每年磷石膏废渣产量达 25 ～ 30Mt。磷石膏中的磷、氟、有机物等诸多有害杂质，致使再生利用的成本较高，目前磷石膏的利用主要有以下几个方面：①作水泥缓凝剂；②制硫酸铵；③制硫酸钾；④制硫酸联产水泥；⑤作石膏建材；⑥作土壤改良剂等，利用率仅为 2% ～ 3%，资源化利用效率较低。磷石膏晶体形貌呈片状，应用于塑料制品中能改善耐热性、冲击强度、空间稳定性、刚性、硬度、热导率和绝缘性等。

[0004] 中国专利数据库中涉及用磷石膏作填料的申请件有 97118701.0 号《磷石膏作水泥填料的改性方法》、200710056674.3 号《磷石膏的改性方法及其应用》、201210190422.0 号《一种以磷石膏为填料的自流平砂浆材料及其制备方法》等。但迄今为止，没有将磷石膏用作聚氯乙烯树脂填料的专利申请件。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种将磷石膏用作聚氯乙烯树脂填料的方法，使工业废渣磷石膏能够用于 PVC 塑料制品的生产。

[0006] 发明人通过研究，考虑到磷石膏作为一种新型的填料在塑料中的应用特别是在 PVC 树脂中的应用还有很多需要解决的问题：一是 PVC 树脂的加工成型温度一般在 180℃左右。在此温度附近磷石膏脱出的结晶水在 PVC 成型过程中蒸发，会使复合材料表面产生气泡，影响材料的美观和力学性能；二是磷石膏的颜色为灰白色，白度不高，直接用作塑料填料会影响制品的白度，限制了其在浅色制品中的应用；三是无机填料的极性与高聚物的极性相差很大，容易造成二者相容性不好，从而对填充塑料的加工性能和制品的使用性能带来不良影响，并且磷石膏颗粒粒径较大，直接用作填料，制品表面光洁度差。因此，必须对磷石膏改性。

[0007] 在这一认识的基础上，发明人提供的将磷石膏用作聚氯乙烯树脂填料的方法是先对磷石膏进行改性处理，磨细时加入偶联剂，即得到可用于作聚氯乙烯树脂填料的产品。具体做法是：

[0008] (1) 筛分：磷石膏中的杂质分布并不均匀，不同粒度磷石膏中杂质含量差异显著：磷石膏粒度越大，可溶性磷、总磷、氟和有机物杂质含量越多；因此，先对磷石膏进行筛分，

去除一部分粒径大于 100 目的颗粒，减少对 PVC 树脂热稳定性有影响的杂质含量；

[0009] (2) 煅烧：将筛分后的磷石膏放入煅烧设备中于 450℃环境下煅烧，使 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 失去全部结晶水成为硬石膏，以避免磷石膏用作 PVC 树脂填料时水分蒸发引起起泡、麻点；同时磷石膏经 450℃以上温度保温 90min，绝大部分有机杂质分解，磷石膏白度提高，得到无水磷石膏；

[0010] (3) 磨细并加入偶联剂：将无水磷石膏置于球磨机中磨细，选用铝酸酯偶联剂，用液体石蜡做溶剂稀释，得到的稀释液分 2 ～ 3 次加入球磨机中的无水磷石膏细粉里，所用偶联剂的质量为无水磷石膏细粉质量的 2%；磨成粒度为 800 目的细粉后出料；

[0011] (4) 混合：将上一步的出料放入高速混合机中搅拌，利用物料自摩擦加热，待温度达到 110℃出料，得到用作聚氯乙烯树脂填料的铝酸酯改性磷石膏填料。

[0012] 上述筛分过程是用 100 目筛进行的。

[0013] 上述煅烧过程是用电炉完成的。

[0014] 上述偶联剂中，用来稀释的液体石蜡与铝酸酯的质量比为 (1 ～ 2) ： 1。

[0015] 上述混合过程中搅拌时间为 10min ～ 15min。

[0016] 发明人指出：铝酸酯偶联剂的亲无机基团与磷石膏表面结合水、羟基、羧基或游离质子发生反应并附着在磷石膏表面，而另一端亲有机基团可通过范氏力、氢键和物理缠绕与有机树脂相联，从而改善磷石膏与 PVC 树脂的亲和性。在聚氯乙烯复合材料加工成型时，铝酸酯改性磷石膏填料与聚氯乙烯树脂的质量比控制为 3 ： 10，产品质量达到 GB/T 8814-2004《门、窗用未增塑聚氯乙烯型材》标准要求。

[0017] 本发明方法具有以下优点：① 磷石膏经筛分、煅烧预处理，去除磷石膏中的有机杂质和结晶水，提高磷石膏的白度，其白度与传统轻质 $CaCO_3$ 相当，再经粉磨控制颗粒粒径，满足 PVC 填料的基本要求，成本低；②采用粉磨和高速混合机等设备用铝酸酯偶联剂对磷石膏进行改性比普通干法改性均匀，改性效果好；改性后的磷石膏表面形成非极性表面层，减少自由水对磷石膏表面的润湿，同时以石蜡液体作为稀释剂，改性过程中无外加水进入，克服了磷石膏中 $CaSO_4$ 与水反应生成 $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ 或 $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$，避免了 PVC 加工过程中起泡；③磷石膏预处理工艺简单、成本低，作为片状填料，在加工过程中片状剪切力可加快磷石膏在 PVC 树脂中的塑化，加工流变性能优良，易于成型。适用于高分子材料增强增韧，不仅可用于 PVC 树脂，还可用作 PE、PP、PS 等材料的填料。

具体实施方式

[0018] 以下实施例可以更好地说明本发明。

实施例

[0019] 先使用 100 目筛对磷石膏进行筛分，去除一部分粒径大于 100 目的颗粒，减少对 PVC 树脂热稳定性有影响的杂质含量；筛分后的磷石膏放入高温电炉(避免引入外界杂质)，在 450℃下煅烧并保温 90min，使磷石膏中的结晶水去除，有效去除磷石膏中的有机杂质、提高白度达到 85 以上，得到无水磷石膏；接着将无水磷石膏放入球磨机中粉磨，与此同时选用铝酸酯偶联剂，用液体石蜡做溶剂稀释，得到的稀释液分 2 ～ 3 次加入球磨机中的无水磷石膏细粉里，所用偶联剂的质量为无水磷石膏细粉的 2%；粉磨至粒径小于 800 目出料。

之后，将料放入高速混合机中搅拌 15min 左右，利用物料自摩擦加热，待温度达到 110℃出料，得到用作聚氯乙烯树脂填料的铝酸酯改性磷石膏填料。对该磷石膏填料接触角进行测定，接触角（k 表示）为 6.67，活化指数为 92。

[0020] 使用时，按照基本配方：PVC 100 份、复合热稳定剂 5 份、ACR 2 份、CPE 4 份、磷石膏填料 30 份，其它助剂 2 份进行混料，在塑料挤出机中挤出、定型等工序得到 PVC 型材，材料性能满足 GB/T 8814-2004《门、窗用未增塑聚氯乙烯型材》标准要求。与相同配方目数的 $CaCO_3$ 填料比较，磷石膏复合材料在转矩流变仪中测得的最小扭矩和最大扭矩减小，塑化温度降低，说明磷石膏为片状形态，在一定方向上产生剪切力可加快磷石膏在 PVC 树脂中的塑化，加工流变性能优良，易于成型。