



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107805321 A

(43)申请公布日 2018.03.16

(21)申请号 201711188801.5

C08L 69/00(2006.01)

(22)申请日 2017.11.24

(71)申请人 锦州钛业股份有限公司

地址 121000 辽宁省锦州市太和区锦钛路1号

(72)发明人 孙志鹏 王彦福 姜志刚 王建伟
任健 刘立新 梁职 穆宇同
李俊强 马玉杰 许丽岩

(74)专利代理机构 锦州辽西专利事务所(普通合伙) 21225

代理人 王佳佳

(51)Int. Cl.

C08K 9/10(2006.01)

C08K 9/02(2006.01)

C08K 3/22(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54)发明名称

一种聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料的制备方法

(57)摘要

一种聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料的制备方法,将金红石型二氧化钛初品打浆制备二氧化钛浆料,用无机碱液调节浆料pH值至9.0~11.0,加入水溶性硅酸盐溶液熟化后,进行研磨处理;将研磨后的浆料先用水溶性硅酸盐溶液包膜,然后用水溶性碱性铝盐溶液包膜,经水洗、干燥、汽粉处理,得到半成品;在常温下,将汽粉处理后的半成品用有机表面改性剂改性处理,然后,将处理后的浆料烘干、粉碎,制得聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料。优点是:该方法制备的二氧化钛颜料可以与聚碳酸酯具有非常好的相容性,有效地解决了因添加TiO₂引发聚碳酸酯降解聚黄变,并可提高产品的力学性能和抗老化性能。

1. 一种聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料的制备方法,其特征是:

具体步骤如下:

(1) 采用氯化法工艺制备的金红石型二氧化钛初品,平均粒径在200~250nm,打浆制备成二氧化钛浆料,质量浓度为20%~30%,用无机碱液调节浆料pH值至9.0~11.0;水溶性硅酸盐溶液的加入量以SiO₂占TiO₂重量计,加入0.2%~0.5%水溶性硅酸盐溶液作为分散剂,熟化20min~40min,并进行研磨处理;

(2) 将研磨后的浆料升温至70℃~90℃,并在整个包膜过程维持此温度;

(3) 一次性加入水溶性硅酸盐溶液,水溶性硅酸盐溶液的加入量以SiO₂占TiO₂重量计为1.0%~2.0%,熟化20min~30min;在60min~120min内同时用无机酸溶液维持浆料pH值7.0,熟化30min~60min;

(4) 在30min~60min内,加入水溶性碱性铝盐溶液,其中水溶性碱性铝盐溶液的加入量以Al₂O₃占TiO₂重量计为1.0%~3.0%,加入无机酸溶液维持浆料pH值7.0~8.0,熟化30min~60min;

(5) 将步骤(4)中熟化的浆料用50℃~80℃去离子水洗至滤饼电阻率大于15000Ω·cm,再进行干燥、汽粉处理,得到半成品;

(6) 常温下,将汽粉处理后的半成品加入脱盐水在高速分散机上进行打浆,水浆浓度控制在40%~60%,然后加入0.5%~2%有机表面改性剂氨基改性聚硅氧烷(占TiO₂重量计),将高速分散机转数调整至1500rpm进行高速打浆分散,分散30min~120min,然后将处理后的浆料烘干、粉碎,制得聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料。

2. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料的制备方法,其特征是:步骤(1)和步骤(3)所述水溶性硅酸盐溶液为硅酸钠溶液或硅酸钾溶液,浓度以SiO₂计为100g/L~200g/L;

进一步的,步骤(3)和步骤(4)所述无机酸溶液为盐酸溶液、硫酸溶液、硝酸溶液、磷酸溶液中至少一种,无机酸的浓度为10%~20%。

3. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料的制备方法,其特征是:步骤(1)中无机碱液为氢氧化钠溶液、氢氧化钾中溶液至少一种。

4. 根据权利要求1所述的聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料的制备方法,其特征是:步骤(6)中所述有机表面改性剂为N-(2-氨基乙基)-3-氨基丙基三甲氧基硅烷。

一种聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于二氧化钛颜料制备领域,特别涉及一种聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料的制备方法。

背景技术

[0002] 聚碳酸酯是一种无色、无味、无毒、综合性能优良的热塑性工程塑料,作为五大工程塑料之一,具有突出的抗冲击性、耐蠕变性能,较高的拉伸强度,较强的耐热性和耐寒性,介电性能优良,有极好的颜色和尺寸稳定性,透光性能好,因而有着广泛的用途。由于在包装和汽车终端应用行业等主要应用领域的高速增长,而聚碳酸酯亦是该行业金属和玻璃的替代材料,因此对聚碳酸酯的需求持续增加,作为聚碳酸酯领域所需主要材料之一的钛白粉的市场需求也在不断攀升。虽然聚碳酸酯是一种综合性能极佳的工程塑料,但在紫外线和水存在下,聚碳酸酯中比较敏感的碳酸酯键会逐渐发生降解,出现黄化现象,同时透光率、光泽度以及强度和韧性都将大幅度降低。因此,近年来对聚碳酸酯热稳定性、热降解机理和黄变原理的研究备受关注。二氧化钛性质稳定,耐热性好,对紫外线也有着较好的屏蔽能力,其用于提高聚碳酸酯的抗老化性能已经做了大量的深入研究。但有机材料和无机材料之间始终存在着相容性的问题,所以对二氧化钛的改性,增强它与聚合物之间的相容性成为聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料研究的主要方向。

[0003] 目前,国内可用于聚碳酸酯专用型钛白产品的开发是空白,国外只有1家钛白粉生产企业有相关专用型产品,但无相关的专利发表。该类型专用型钛白粉的成功研发不仅增加了公司专用型产品牌号,扩大市场销售份额,而且可以有效地填补国内空白,使公司的产品更具竞争力,公司更具知名度。

发明内容

[0004] 本发明主要目的是针对现有技术的不足,提供一种聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料的制备方法,该方法制备的二氧化钛颜料可以与聚碳酸酯具有非常好的相容性,有效地解决了因添加TiO₂引发聚碳酸酯降解聚黄变,并可提高产品的力学性能和抗老化性能。

[0005] 本发明的技术解决方案是:

一种聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料的制备方法,其具体步骤如下:

(1) 采用氯化法工艺制备的金红石型二氧化钛初品,平均粒径在200~250nm,打浆制备成二氧化钛浆料,质量浓度为20%~30%,用无机碱液调节浆料pH值至9.0~11.0;水溶性硅酸盐溶液的加入量以SiO₂占TiO₂重量计,加入0.2%~0.5%水溶性硅酸盐溶液作为分散剂,熟化20min~40min,并进行研磨处理;

(2) 将研磨后的浆料升温至70℃~90℃,并在整个包膜过程维持此温度;

(3) 一次性加入水溶性硅酸盐溶液,水溶性硅酸盐溶液的加入量以SiO₂占TiO₂重量计为1.0%~2.0%,熟化20min~30min;在60min~120min内同时用无机酸溶液维持浆料pH值7.0,熟化30min~60min;

(4) 在30min~60min内,加入水溶性碱性铝盐溶液,其中水溶性碱性铝盐溶液的加入量以 Al_2O_3 占 TiO_2 重量计为1.0%~3.0%,加入无机酸溶液维持浆料pH值7.0~8.0,熟化30min~60min;

(5) 将步骤(4)中熟化的浆料用50℃~80℃去离子水洗至滤饼电阻率大于 $15000\ \Omega \cdot \text{cm}$,再进行干燥、汽粉处理,得到半成品;

(6) 常温下,称取一定量汽粉处理后的半成品加入脱盐水在高速分散机上进行打浆,水浆浓度控制在40%~60%,然后加入0.5%~2%有机表面改性剂氨基改性聚硅氧烷(占 TiO_2 重量计),将高速分散机转数调整至1500rpm进行高速打浆分散,分散30min~120min,然后将处理后的浆料烘干、粉碎,制得聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料。

[0006] 进一步的,步骤(1)和步骤(3)所述水溶性硅酸盐溶液为硅酸钠溶液或硅酸钾溶液,浓度以 SiO_2 计为100g/L~200g/L;

进一步的,步骤(3)和步骤(4)所述无机酸溶液为盐酸溶液、硫酸溶液、硝酸溶液、磷酸溶液中至少一种,无机酸的浓度为10%~20%。

[0007] 进一步的,步骤(1)中无机碱液为氢氧化钠溶液、氢氧化钾中溶液至少一种。

[0008] 进一步的,步骤(6)中所述有机表面改性剂为N-(2-氨基乙基)-3-氨基三甲氧基硅烷。

[0009] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

以氯化法金红石型二氧化钛氧化初品作为制备目标产物的原料,具有粒子接近球型比例高、平均粒径小和粒度分布较佳等特点。采用无机包膜与有机包膜项结合,其中无机包膜第一层采用致密水合氧化硅包膜,有效堵塞了产品的光化学点,保证产品的优异的耐候性能;第二层采用水合氧化铝包膜,保证了产品的高遮盖及优异的分散性能,随后进行有机表面改性处理,再进行干燥、气粉处理,终制备出满足该领域客户要求的具有高亮度、高分散性、高着色力的聚碳酸酯专用型二氧化钛产品。该产品可以与聚碳酸酯具有非常好的相容性,不仅能保证聚碳酸酯本身具备的高光泽度及韧性,并且可以提高产品的力学性能和抗老化性能。

具体实施方式

[0010] 下面结合具体实施方式对本发明做进一步描述,但本发明的应用范围应用不仅仅局限于实施例,在不脱离本发明技术思想的前提下,做出的各种替换和变更,均应在本发明的范围内。

[0011] 实施例1.

1.1、称取氯化法制备的金红石二氧化钛初品粉体400g,初品平均粒径为200nm,加入去离子水配制成质量浓度为20%的浆料,整个包膜工艺采pH计检测浆料pH值,用氢氧化钠溶液调节浆料pH至9.0,加入硅酸钠溶液,硅酸钠溶液的浓度以 SiO_2 计为100g/L,加入0.2%硅酸钠溶液(以硅酸钠中 SiO_2 占 TiO_2 重量计),熟化20min,进行研磨处理;

1.2、将研磨后的浆料加热升温至70℃,并在整个包膜过程维持此温度;

1.3、一次性加入水溶性硅酸钠溶液,水溶性硅酸钠溶液的加入量以 SiO_2 占 TiO_2 重量计为1.0%,熟化20min;在60min内用20%盐酸溶液调整浆料pH值7.0,熟化30min;

1.4、在60min内,加入3.0%(以 Al_2O_3 占 TiO_2 重量计)水溶性偏铝酸钠溶液,水溶性偏铝

酸钠溶液的浓度为100g/L,同时用20%盐酸溶液维持浆料pH值7.0,熟化60min;

1.5、将步骤1.4中熟化的浆料用50℃去离子水洗至滤饼电阻率为15000 $\Omega \cdot \text{cm}$,经过过滤、干燥,再进行汽粉处理,制得二氧化钛半成品;

1.6、常温下,称取一定量汽粉处理后的半成品加入脱盐水在高速分散机上进行打浆,水浆浓度控制在40%,然后加入0.5%有机表面改性剂氨基改性聚硅氧烷(占 TiO_2 重量计),将高速分散机转数调整至1500rpm进行高速打浆分散,分散30min,然后将处理后的浆料烘干、粉碎,制得聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料。

[0012]

实施例2

1.1、称取氯化法制备的金红石二氧化钛初品粉体400g,初品平均粒径为250nm,加入去离子水配制成质量浓度为30%的浆料,整个包膜工艺采pH计检测浆料pH值,用氢氧化钾溶液调节浆料pH至11.0,加入硅酸钾溶液,硅酸钾溶液的浓度以 SiO_2 计为200g/L,加入0.5%硅酸钠溶液(以硅酸钾中 SiO_2 占 TiO_2 重量计),熟化40min,进行研磨处理;

1.2、将研磨后的浆料加热升温至90℃,并在整个包膜过程维持此温度;

1.3、一次性加入水溶性硅酸钾溶液,水溶性硅酸钾溶液的加入量以 SiO_2 占 TiO_2 重量计为2.0%,熟化20min;在120min内用10%硫酸溶液调整浆料pH值7.0,熟化60min;

1.4、在30min内,加入1.0%(以 Al_2O_3 占 TiO_2 重量计)水溶性偏铝酸钾溶液,水溶性偏铝酸钾溶液的浓度为200g/L,同时用10%硫酸溶液维持浆料pH在8.0,熟化30min;

1.5、将步骤1.4中熟化的浆料用80℃去离子水洗至滤饼电阻率为15000 $\Omega \cdot \text{cm}$,经过过滤、干燥,再进行汽粉处理,制得二氧化钛半成品。

[0013] 1.6、常温下,称取一定量汽粉处理后的半成品加入脱盐水在高速分散机上进行打浆,水浆浓度控制在60%,然后加入2.0%有机表面改性剂氨基改性聚硅氧烷(占 TiO_2 重量计),将高速分散机转数调整至1500rpm进行高速打浆分散,分散120min,然后将处理后的浆料烘干、粉碎,制得聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料。

[0014] 实施例3

1.1、称取氯化法制备的金红石二氧化钛初品粉体400g,初品平均粒径为240nm,加入去离子水配制成质量浓度为25%的浆料,整个包膜工艺采pH计检测浆料pH值,用氢氧化钠溶液调节浆料pH至10.5,加入硅酸钠溶液,硅酸钠溶液的浓度以 SiO_2 计为150g/L,硅酸钠溶液的加入量以硅酸钠中 SiO_2 占 TiO_2 重量计为0.3%,熟化30min,进行研磨处理;

1.2、将研磨后的浆料加热升温至80℃,并在整个包膜过程维持此温度;

1.3、一次性加入水溶性硅酸钠溶液,水溶性硅酸钠溶液的加入量以 SiO_2 占 TiO_2 重量计为1.5%,熟化30min;在90min内用15%硝酸溶液调整浆料pH值7.0,熟化40min;

1.4、在45min内,加入2.0%(以 Al_2O_3 占 TiO_2 重量计)水溶性偏铝酸钠溶液,水溶性偏铝酸钠溶液的浓度为150g/L,同时用15%的硝酸铝溶液维持浆料pH在7.0,熟化40min;

1.5、将步骤1.4中熟化的浆料用60℃去离子水洗至滤饼电阻率为15000 $\Omega \cdot \text{cm}$,经过过滤、干燥,再进行汽粉处理,制得二氧化钛半成品;

1.6、常温下,称取一定量汽粉处理后的半成品加入脱盐水在高速分散机上进行打浆,水浆浓度控制在50%,然后加入1.0%有机表面改性剂氨基改性聚硅氧烷(占 TiO_2 重量计),将高速分散机转数调整至1500rpm进行高速打浆分散,分散60min,然后将处理后的浆料烘

干、粉碎,制得聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料。

对比例1未进行无机包硅

1.1、称取氯化法制备的金红石二氧化钛初品粉体400g,初品平均粒径为250nm,加入去离子水配制成质量浓度为25%的浆料,整个包膜工艺采pH计检测浆料pH值,用氢氧化钠溶液调节浆料pH至10.5,加入硅酸钠溶液,硅酸钠溶液的浓度以SiO₂计为150g/L,硅酸钠溶液的加入量以硅酸钠中SiO₂占TiO₂重量计为0.3%,熟化30min,进行研磨处理;

1.2、将研磨后的浆料加热升温至80℃,并在整个包膜过程维持此温度;

1.3、在45min内,加入2.0% (以Al₂O₃占TiO₂重量计) 水溶性偏铝酸钠溶液,水溶性偏铝酸钠溶液的浓度为150g/L,同时用15%的硝酸铝溶液维持浆料pH在7.0,熟化40min;

1.4、将步骤1.3中熟化的浆料用60℃去离子水洗至滤饼电阻率为15000 Ω · cm,经过过滤、干燥,再进行汽粉处理,制得二氧化钛半成品;

1.5、常温下,称取一定量汽粉处理后的半成品加入脱盐水在高速分散机上进行打浆,水浆浓度控制在50%,然后加入1.0%有机表面改性剂氨基改性聚硅氧烷(占TiO₂重量计),将高速分散机转数调整至1500rpm进行高速打浆分散,分散60min,然后将处理后的浆料烘干、粉碎,制得聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料。对比例2未进行有机改性处理

1.1、称取氯化法制备的金红石二氧化钛初品粉体400g,初品平均粒径为240nm,加入去离子水配制成质量浓度为25%的浆料,整个包膜工艺采pH计检测浆料pH值,用氢氧化钠溶液调节浆料pH至10.5,加入硅酸钠溶液,硅酸钠溶液的浓度以SiO₂计为150g/L,硅酸钠溶液的加入量以硅酸钠中SiO₂占TiO₂重量计为0.3%,熟化30min,进行研磨处理;

1.2、将研磨后的浆料加热升温至80℃,并在整个包膜过程维持此温度;

1.3、一次性加入水溶性硅酸钠溶液,水溶性硅酸钠溶液的加入量以SiO₂占TiO₂重量计为1.5%,熟化30min;在90min内用15%硝酸溶液调整浆料pH值7.0,熟化40min;

1.4、在45min内,加入2.0% (以Al₂O₃占TiO₂重量计) 水溶性偏铝酸钠溶液,水溶性偏铝酸钠溶液的浓度为150g/L,同时用15%的硝酸铝溶液维持浆料pH在7.0,熟化40min;

1.5、将步骤1.4中熟化的浆料用60℃去离子水洗至滤饼电阻率为15000 Ω · cm,经过过滤、干燥,再进行汽粉处理,制得二氧化钛产品。

[0015] 对比例3用含甲基改性聚硅氧烷进行改性

1.1、称取氯化法制备的金红石二氧化钛初品粉体400g,初品平均粒径为240nm,加入去离子水配制成质量浓度为25%的浆料,整个包膜工艺采pH计检测浆料pH值,用氢氧化钠溶液调节浆料pH至10.5,加入硅酸钠溶液,硅酸钠溶液的浓度以SiO₂计为150g/L,硅酸钠溶液的加入量以硅酸钠中SiO₂占TiO₂重量计为0.3%,熟化30min,进行研磨处理;

1.2、将研磨后的浆料加热升温至80℃,并在整个包膜过程维持此温度;

1.3、一次性加入水溶性硅酸钠溶液,水溶性硅酸钠溶液的加入量以SiO₂占TiO₂重量计为1.5%,熟化30min;在90min内用15%硝酸溶液调整浆料pH值7.0,熟化40min;

1.4、在45min内,加入2.0% (以Al₂O₃占TiO₂重量计) 水溶性偏铝酸钠溶液,水溶性偏铝酸钠溶液的浓度为150g/L,同时用15%的硝酸铝溶液维持浆料pH在7.0,熟化40min;

1.5、将步骤1.4中熟化的浆料用60℃去离子水洗至滤饼电阻率为15000 Ω · cm,经过过滤、干燥,再进行汽粉处理,制得二氧化钛半成品;

1.6、常温下,称取一定量汽粉处理后的半成品加入脱盐水在高速分散机上进行打浆,

水浆浓度控制在50%，然后加入1.0%有机表面改性剂含甲基改性聚硅氧烷(占TiO₂重量计)，将高速分散机转数调整至1500rpm进行高速打浆分散，分散60min，然后将处理后的浆料烘干、粉碎，制得聚碳酸酯专用型二氧化钛颜料。

[0016] 将实施例1~3、对比例1~3制备的二氧化钛颜料与聚碳酸酯(PC)分别制备成40%色母粒检测熔融指数，并将40%色母粒制备成2%注塑样条，测试样条亮度、色相、抗冲击强度及拉伸强度等。

[0017] 表1为实施例中产品的相关指标和应用指标。

样品编号	亮度 (L)	色相 (b)	熔融指数	拉伸强度	抗冲击强度
			g/10min	MPa	KJ/m ²
实施例 1	94.49	-0.38	13.3	62.5	79.52
实施例 2	94.61	-0.28	12.2	62.8	79.68
实施例 3	94.53	-0.31	10.8	63.6	80.51
对比例 1	94.18	-0.12	15.2	60.58	78.94
对比例 2	90.56	1.84	38.9	55.92	75.20
对比例 3	92.16	1.25	30.4	58.98	76.84

[0018] 从表1实施例1-实施例3对比可以看出：上述三个样品应用指标白度、色相、熔融指数、力学性能等指标差异很小。

[0019] 在对比例1与实施例3比对结果可看出：无机包硅膜对产品拉伸强度、抗冲击强度等力学指标有一定影响。

[0020] 对比例2、3与实施例3比对结果可看出：采用含甲基改性聚硅氧烷对降低聚碳酸酯降解，提高产品白度和机械强度有一定作用，但含氨基的改性聚硅氧烷比含甲基改性聚硅氧烷效果更好，处理后的二氧化钛颜料与聚碳酸酯相容性更好，对降低聚碳酸酯降解，提高产品白度和机械强度有突出的作用。

[0021] 由此可见，按照本发明的制备方法生产的二氧化钛颜料在聚碳酸酯中应用，解决了普通钛白粉因添加TiO₂引发聚碳酸酯降解聚黄变，致使产品的力学性能下降严重的问题。

[0022] 以上仅为本发明的具体实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。