



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102675918 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 18

(21) 申请号 201210137299. 6

CN 101671497 A, 2010. 03. 17,

(22) 申请日 2012. 05. 04

CN 1872918 A, 2006. 12. 06,

(73) 专利权人 安徽江东科技粉业有限公司

CN 102020794 A, 2011. 04. 20,

地址 242000 安徽省宣城市泾县云岭经济开发
发区

JP 2010215745 A, 2010. 09. 30,

US 3438915 A, 1969. 04. 15,

EP 1698657 A1, 2006. 09. 06,

(72) 发明人 胡坤 乐毅 乐力

US 2003109617 A1, 2003. 06. 12,

(74) 专利代理机构 安徽汇朴律师事务所 34116
代理人 胡敏

史铁钧等 . NBR 包覆轻质碳酸钙填充 HDPE 以
改善其冲击强度 . 《合成橡胶工业》. 1994, 第 17
卷 (第 4 期),

(51) Int. Cl.

审查员 秦圆圆

C09C 1/02 (2006. 01)

C09C 3/06 (2006. 01)

C09C 3/08 (2006. 01)

C09C 3/04 (2006. 01)

C08K 9/10 (2006. 01)

C08K 3/26 (2006. 01)

C08L 23/00 (2006. 01)

C08L 9/02 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 2007072959 A1, 2007. 03. 29,

CN 101643559 A, 2010. 02. 10,

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙功能复合粉的
制备方法

(57) 摘要

本发明公开了透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙
功能复合粉的制备方法,其简述步骤为:方解石
原矿洗净、风干、粉碎;振动筛分级;混合制备;
包覆;烘干;改性。本发明的有益效果在于在透
气膜中添加起到填充增容的同时,还能够使其
黄度较添加等量普通重质碳酸钙透气膜降低
50%以上,并能使透气膜产品的加工流动性、
拉伸强度及透气率均匀性都明显得到改善,
添加此碳酸钙基功能复合粉的透气膜还具备
了抗菌特性。

1. 一种透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙功能复合粉的制备方法,其特征在于,步骤包括:

(1) 将方解石原矿洗净、风干、粉碎;

(2) 使用振动筛对粉碎过的粉体进行初分级和除杂,通过调整旋风分级参数对不同粒径分布的粉体进行再分级至平均粒径小于 2 微米, D97 小于 5 微米;

(3) 以重量百分比计,将 30% ~ 65% 分级除杂过的粉体、3% ~ 20% 溶胶磨磨出的金属氧化物溶胶、40% ~ 70% 水、0.5% ~ 4% 研磨分散剂混合搅拌研磨,所述各组分含量之和为 100%,粉体中其中重质碳酸钙表面被包覆,包覆厚度为 0-200 纳米,金属氧化物溶胶的粒径不大于 50 纳米,研磨分散剂选取聚丙烯酸或聚丙烯酸钠盐;

(4) 将包覆后的碳酸钙粉体烘干,烘干温度保持在 100 至 320℃之间;

(5) 将烘干后的碳酸钙粉体置于打散改性一体机中,加入粉末丁腈橡胶搅拌 10 ~ 30 分钟,再加入钛酸酯偶联剂继续搅拌 10 ~ 30 分钟出料,其中以重量百分比计,碳酸钙粉体为 80% ~ 95%,丁腈橡胶为 1% ~ 10%,钛酸酯偶联剂为 0.5% ~ 5%,上述成分合计 100%。

2. 根据权利要求 1 所述的透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙功能复合粉的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中,粉碎是首先经鄂式破碎机初破,再经锤式破碎机破碎,最后通过电子喂料称送入大型立磨进行研磨。

3. 根据权利要求 1 所述的透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙功能复合粉 的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中,经再分级的粉体中粒径 1 微米以下的颗粒含量小于 10%。

4. 根据权利要求 1 所述的透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙功能复合粉的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,金属氧化物溶胶为氧化锌溶胶,其质量百分比为 3% ~ 5%。

5. 根据权利要求 1 所述的透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙功能复合粉的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,金属氧化物溶胶为氧化钛溶胶,其质量百分比为 3% ~ 15%。

6. 根据权利要求 1 所述的透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙功能复合粉的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,混合物 pH 值是中性或偏碱性。

7. 根据权利要求 1 所述的透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙功能复合粉的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,重质碳酸钙的包覆状态为全包覆或半包覆状态。

8. 根据权利要求 1 所述的透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙功能复合粉的制备方法,其特征在于,所述步骤(3)中,经包覆的碳酸钙 80% 的粒径在 0.8 微米至 1.5 微米。

透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙功能复合粉的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙功能复合粉的制备方法,属于化工材料生产制造技术领域。

背景技术

[0002] 碳酸钙是一种用量最大、用途最广的非金属无机填料,由于原料广、价格低、无毒性、白度高,被广泛应用于塑料、橡胶、造纸、涂料等领域。由于我国碳酸钙的原料储量大、品质好、市场广阔、具有良好的发展空间,在过去二十年中,中国的碳酸钙产量和需求量都迅速增加,但大多数都被当作普通的填料使用,产品的针对性不强,一般属于低档产品,对制品的性能提高有限,因此存在制品的附加值低等问题。因此发展高附加值系列碳酸钙产品前途广阔,经济效益明显,并可实现国内低档碳酸钙产品更新换代,促进我国碳酸钙工业以及橡塑、涂料、造纸等相关行业的发展。

[0003] 聚烯烃是烯烃的聚合物,由乙烯、丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯等 α -烯烃以及某些环烯烃单独聚合或共聚合而得到的一类热塑性树脂的总称。例如乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 双键打开后就变成 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, 多个这样的分子头尾相连即 $:\dots-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dots$ 简式为 $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$, 称为聚乙烯,是生活中常见的塑料。 n 为参见反应的乙烯分子的个数。由于原料丰富,价格低廉,容易加工成型,综合性能优良,因此是一类产量最大,应用十分广泛的高分子材料。其中以聚乙烯、聚丙烯最为重要。主要品种有聚乙烯以及以乙烯为基础的一些共聚物,如乙烯-醋酸乙烯共聚物,乙烯-丙烯酸或丙烯酸酯的共聚物,还有聚丙烯和一些丙烯共聚物、聚 1-丁烯、聚 4-甲基-1-戊烯、环烯烃聚合物。聚烯烃透气薄膜是聚烯烃/无机填料复合材料经过流延(或吹膜)、拉伸工艺制备的具有防水透气的功能性薄膜。由于聚烯烃是非极性聚合物,而 CaCO_3 表面极性较强,二者的相容性差,并且 CaCO_3 表面能高,自身极易团聚,目前主要用硬脂酸、有机偶联剂等对 CaCO_3 进行表面处理。

[0004] 聚烯烃是聚烯烃透气薄膜的主要材料,但由于单独使用成本较高,一般要加入无机填料来降低成本,重质碳酸钙由于储量大、价格低,成为了填料的首选。目前市场上的重质碳酸钙一般是干法粉碎、分级或者是湿法研磨,直接添加或者通过活化处理后添加,活化剂一般采用硬脂酸等,这样的重质碳酸钙一般只起到填充增容的效果,产品附加值较低。

[0005] 国内已有碳酸钙的表面改性的研究。如《重质碳酸钙的表面改性研究》一文以硬脂酸和铝酸酯作为改性剂,采用干法改性研究了这两种改性剂对 5 种不同粒径碳酸钙的改性效果,并用浊度和 SEM 表征碳酸钙的改性效果。《重质碳酸钙粉体改性研究》一文采用硬脂酸、钛酸酯、十二烷基苯磺酸钠、磷酸酯及其不同配比对碳酸钙进行表面改性处理。《降低碳酸钙吸油量的方法研究》一文通过化学沉淀法对重质碳酸钙进行表面修饰,改变了重钙的表面结构,应用实验表明,表面修饰重质碳酸钙在 PVC 中填充的力学性能得到明显的改善。清华大学盖国胜等人对超细改性重质碳酸钙在 PVC 硬质塑料制品中的应用进行了试验研究,在清华大学工程力学系研制的干式超细研磨粉碎机上完成了重质碳酸钙的超细粉碎和改性料的制备,将这种填料添加到超高分子量 PVC 中制成标准试样。结果表明:试样缺口

冲击强度大于 7KJ/M² ;当该填料填充量为 70phr 时,拉伸强度大于 20MPa, 远优于添加普通重钙填料的结果。

[0006] 从所查文献看,目前碳酸钙的表面改性方法主要是化学包覆,辅以机械力化学;使用的表面改性剂包括硬脂酸或其盐、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂及其它偶联剂中的一种单独使用或两种及以上复合使用,改性方法一般是干法或湿法,但都是单层包覆。也有人通过碳化法在重质碳酸钙表面生成纳米碳酸钙,再对其进行偶联剂改性,但都没有起到功能性的目的。我们利用湿法无机功能改性和干法有机改性相结合,完成了双层包覆。既解决了与基体的结合问题,又赋予了功能特性。透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙基功能复合粉是将溶胶磨磨出的功能型无机物氧化锌或氧化钛溶胶与干法粉碎得到的重质碳酸钙及水、研磨分散剂复配研磨,将氧化锌或氧化钛溶胶包敷于重质碳酸钙表面,干燥后再将粉体置于打散改性一体机中,加入粉末丁腈橡胶搅拌一段时间后再加入钛酸酯偶联剂改性对重质碳酸钙形成双层包覆。

发明内容

[0007] 本发明要解决的技术问题是提供一种透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙功能复合粉的制备方法,在透气膜中添加起到填充增容的同时,还能够使其黄度较添加等量普通重质碳酸钙透气膜降低 50% 以上,并能使透气膜产品的加工流动性、拉伸强度及透气率均匀性都明显得到改善,添加此碳酸钙基功能复合粉的透气膜还具备了抗菌特性。

[0008] 本发明是通过以下技术方案来实现的。

[0009] 一种透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙功能复合粉的制备方法,其步骤包括:

[0010] (1) 将方解石原矿洗净、风干、粉碎;

[0011] (2) 使用振动筛对粉碎过的粉体进行初分级和除杂,通过调整旋风分级参数对不同粒径分布的粉体进行再分级至平均粒径小于 2 微米, d₉₇ 小于 5 微米;

[0012] (3) 以重量百分比计,将 30%~65% 分级除杂过的粉体、3%~20% 溶胶磨磨出的金属氧化物溶胶、40%~70% 水、0.5%~4% 研磨分散剂混合搅拌研磨,粉体中其中重质碳酸钙表面被无机包覆,包覆厚度为 0-200 纳米,金属氧化物溶胶的粒径不大于 50 纳米,研磨分散剂选取聚羧酸或聚丙烯酸或聚丙烯酸钠盐;

[0013] (4) 将包覆后的碳酸钙粉体烘干,烘干温度保持在 100 至 320° C 之间;

[0014] (5) 将烘干后的碳酸钙粉体置于打散改性一体机中,加入粉末丁腈橡胶搅拌 10~30 分钟,再加入钛酸酯偶联剂继续搅拌约 10~30 分钟出料,其中以重量百分比计,碳酸钙粉体为 80%~95%,丁腈橡胶为 1%~10%,钛酸酯偶联剂为 0.5%~5%。

[0015] 进一步地,上述步骤(1)中,粉碎是首先经鄂式破碎机初破,再经锤式破碎机破碎,最后通过电子喂料称送入大型立磨进行研磨。

[0016] 进一步地,上述步骤(2)中,经再分级的粉体中粒径 1 微米以下的颗粒含量小于 10%。

[0017] 进一步地,上述步骤(3)中,金属氧化物溶胶为氧化锌溶胶,其质量百分比为 3%~5%。

[0018] 进一步地,上述步骤(3)中,金属氧化物溶胶为氧化钛溶胶,其质量百分比为 3%~15%。

- [0019] 进一步地,上述步骤(3)中,混合物 PH 值是中性或偏碱性。
- [0020] 进一步地,上述步骤(3)中,重质碳酸钙的包覆状态为全包覆或半包覆状态。
- [0021] 进一步地,上述步骤(3)中,经包覆的碳酸钙 80% 的粒径在 0.8 微米至 1.5 微米。
- [0022] 本发明的有益效果在于:
- [0023] 1、对干法粉碎工艺进行了改进,振动筛和旋风分级联合使用,这样不再是简单的粉碎过筛,因为简单的粉碎过筛只能确保颗粒不超过某尺寸的含量,无法确保对此尺寸以下的粒径分布控制。通过对现有设备与工艺的改造,既确保粉体的最大尺寸,又基本达到了对最大粒径以下分布状态的控制要求;
- [0024] 2、增加了功能型无机物溶胶磨,在对干法粉碎后的粉体初选后,进入湿法细磨之前,将溶胶磨磨出的功能型无机物与之搅拌混合,之后在湿磨过程中将包敷于重质碳酸钙表面,这一过程的引入是确保重质碳酸钙从填充性填料转变为功能性填料的关键,这是湿法研磨机所没涉及的;
- [0025] 3、干燥后粉体通过打散改性一体机活化,由于经功能化的碳酸钙颗粒存在软团聚现象,所以在打散改性一体机中活化,根据应用领域的不同选用不同的改性剂,这样能够在对粉体改性的同时避免颗粒的二次团聚;
- [0026] 4、通过本方法制备的复合粉在透气膜中添加起到填充增容的同时,还能够使产品色泽稳定,黄度较普通产品降低 50% 以上,有效利用碳酸钙资源,产品加工流动性、拉伸强度及透气率均匀性都明显得到改善,并具备抗菌特性。

具体实施方式

- [0027] 下面根据实施例对本发明作进一步详细说明。
- [0028] 本发明,透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙功能复合粉的制备方法,其步骤包括:
- [0029] (1) 将方解石原矿洗净、风干、粉碎;
- [0030] (2) 使用振动筛对粉碎过的粉体进行初分级和除杂,通过调整旋风分级参数对不同粒径分布的粉体进行再分级至平均粒径小于 2 微米, d_{97} 小于 5 微米;
- [0031] (3) 以重量百分比计,将 30%~65% 分级除杂过的粉体、3%~20% 溶胶磨磨出的金属氧化物溶胶、40%~70% 水、0.5%~4% 研磨分散剂混合搅拌研磨,粉体中其中重质碳酸钙表面被无机包覆,包覆厚度为 0~200 纳米,金属氧化物溶胶的粒径不大于 50 纳米,研磨分散剂选取聚羧酸或聚丙烯酸或聚丙烯酸钠盐;
- [0032] (4) 将包覆后的碳酸钙粉体烘干,烘干温度保持在 100 至 320° C 之间;
- [0033] (5) 将烘干后的碳酸钙粉体置于打散改性一体机中,加入粉末丁腈橡胶搅拌 10~30 分钟,再加入钛酸酯偶联剂继续搅拌约 10~30 分钟出料,其中以重量百分比计,碳酸钙粉体为 80%~95%,丁腈橡胶为 1%~10%,钛酸酯偶联剂为 0.5%~5%。
- [0034] 进一步地,上述步骤(1)中,粉碎是首先经鄂式破碎机初破,再经锤式破碎机破碎,最后通过电子喂料称送入大型立磨进行研磨。
- [0035] 进一步地,上述步骤(2)中,经再分级的粉体中粒径 1 微米以下的颗粒含量小于 10%。
- [0036] 进一步地,上述步骤(3)中,金属氧化物溶胶为氧化锌溶胶,其质量百分比为 3%~5%。

[0037] 进一步地,上述步骤(3)中,金属氧化物溶胶为氧化钛溶胶,其质量百分比为3%~15%。

[0038] 进一步地,上述步骤(3)中,混合物 PH 值是中性或偏碱性。

[0039] 进一步地,上述步骤(3)中,重质碳酸钙的包覆状态为全包覆或半包覆状态。

[0040] 进一步地,上述步骤(3)中,经包覆的碳酸钙 80% 的粒径在 0.8 微米至 1.5 微米。

[0041] 同时,在根据本发明提供的透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙功能复合粉的制备方法,还需按照按照下述内容严格执行。

[0042] (1) 执行严格的质量控制体系

[0043] 1) 在碳酸钙原材料方面,严格选取符合纯度、白度等要求的原材料,并按本企业产品标准要求,对颗粒分布进行严格筛选;

[0044] 2) 在氧化锌或氧化钛、粉末丁腈橡胶等辅料供应方面,确定稳定的供货商,确保产品的稳定性和可靠性,并对所供应产品进行定期/不定期检测;

[0045] 3) 在产品的生产制作及添加辅料的过程中,严格遵循操作规程,确保产品各成分含量达到要求,并且混合均匀,改性充分;

[0046] 4) 产品品质控制,采用行业内知名的在线检测设备,以保证 100% 出厂检测合格。

[0047] (2) 产品制造工艺研究及技术指标的实现

[0048] 具体的说,成功地制备高品质透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙基功能复合粉的关键技术在于以下方面:

[0049] 1) 碳酸钙矿山品质的保证,这是最基本条件;

[0050] 2) 碳酸钙矿石的粉碎及分级技术,以确保颗粒的分布达到预期要求;

[0051] 3) 其它添加剂的选择、配比,选用什么样的添加剂改性及它们之间的复配,还有其用量的选择都是本产品成功的关键;

[0052] 4) 改性设备的应用及处理方法的选择也很大程度决定了产品的品质。

[0053] 尽管透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙基功能复合粉于透气膜中能够使产品色泽稳定,黄度较普通产品降低 50% 以上,产品加工流动性、拉伸强度及透气率均匀性都明显得到改善,并具备抗菌特性。

[0054] 保证产品品质不变的情况下,填充量可进一步增大等诸多优点,但是这种产品相对高的价格限制了其在市场中的应用。目前,透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙基功能复合粉的自主研发和开发取得了一定的研究成果,通过与原材料生产商的合作,材料采购成本进一步降低。并随着设备运行优化,节能水平开始显现,及生产进入规模化,产品的总体成本得到控制,高性价比逐渐体现。这将为透气膜用低黄度抗菌型碳酸钙基功能复合粉的市场开拓提供广阔的空间,促进和带动透气膜产业的发展,拥有巨大的市场潜力和广阔的商业前景。

[0055] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此领域技术的人士能够了解本发明内容并加以实施,并不能以此限制本发明的保护范围。凡根据本发明精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围内。