



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102993783 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 27

(21) 申请号 201210380010. 3

(22) 申请日 2012. 10. 10

(71) 申请人 道奇威(成都)科技有限公司

地址 610015 四川省成都市实业街 59 号新
世界商务楼 12 楼

(72) 发明人 张小兵

(51) Int. Cl.

C09C 1/36 (2006. 01)

C09C 3/12 (2006. 01)

C09C 3/04 (2006. 01)

C08K 9/10 (2006. 01)

C08K 3/22 (2006. 01)

D01F 1/10 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 5 页

(54) 发明名称

一种聚酯合成用锐钛型钛白粉的有机表面改性方法

(57) 摘要

本发明是一种聚酯合成用锐钛型钛白粉的有机表面改性方法:其特征是使用一种或多种有机硅材料复配物,通过湿法(以去离子水为稀释剂,将有机硅材料与钛白粉进行混合)和干法(利用喷雾干燥机和气流粉碎机)等粉碎设备作用于钛白粉粒子,对钛白粉进行表面改性处理。能够显著提高钛白粉在乙二醇体系中的分散性,同时具有低泡性和耐高温性能。本发明具有操作简单、制作方便、反应条件温和,无环境污染、成本低的优点。

1. 一种聚酯合成用锐钛型钛白粉的有机表面改性方法,其特征是:把适量粘度的特殊有机硅材料加入到经过粒径均匀化预处理的钛白浆料中(钛白粉粒径均匀化的处理流程为:将经雷蒙磨粉碎后的锐钛型钛白粉,经过砂磨、沉降、分级、压滤等工序,制得粒径为0.6微米左右、含固量为50-70%的钛白粉浆料),进行打浆处理30分钟(转速为500-3000转/分钟),将钛白粉浆料经喷雾干燥,冷却后将钛白粉用小型气流粉碎机进行粉碎,制得所需的钛白粉;所述有机硅材料为含有烷基硅烷和醚基支链的聚硅氧烷的一种或两种的复配物,分子式分别为:

烷基硅烷: $C_mH_{2m+1}Si(OC_nH_{2n+1})_3$ $m = 1-10$ $n = 1-4$

含醚基支链的聚硅氧烷: $(CH_3)_3SiO[SiO(OC_mH_{2m}OH)(CH_3)]_nSi(CH_3)_3$ 其中 $n = 15-50$ $m = 5-10$

有机硅材料的用量为钛白粉重量的0.5-1.5%;

所述钛白粉是未经任何有机处理但已经进行了粒径均匀化预处理的锐钛型钛白粉。

一种聚酯合成用锐钛型钛白粉的有机表面改性方法

技术领域

[0001] 本发明属于硫酸法锐钛型钛白粉的有机表面改性方法,更具体的说是对锐钛型钛白粉进行有机包裹,从而提高其在聚酯合成生产体系中的加工方便性(主要是分散性、耐温性和低泡性)的方法。

背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET,简称聚酯)是合成纤维中的一个重要品种,它是以精对苯二甲酸(PTA)或对苯二甲酸二甲酯(DMT)和乙二醇(EG)为原料经酯化或酯交换和缩聚反应而制得的成纤高聚物,这种高聚物经纺丝和后处理制成纤维。这种纤维的商业名称为涤纶,它具有价格比较便宜、结实耐用、弹性好、不易变形、耐腐蚀、绝缘、挺括、易洗快干等特点,它是中国产量最大的合成纤维之一。

[0003] 纯的聚酯纤维为高光泽度的无色透明固体物质,与天然纤维相差很大,不为人们所接受。因此在实际生产中需要加入消光剂和增白剂来降低光泽度和透明度,增加白度。钛白粉具有接近于聚酯2倍的折射率,是首选的消光剂,当钛白粉添加到聚酯中后,可以利用两者的折射率之差达到消光的目的。钛白粉的加入量在0.2%~0.5%时,就可达到很好的消光和增白效果,得到与天然纤维相仿的不透明度。聚酯纤维根据光泽度的大小,可以分为:

[0004] 超有光: 无钛白粉

[0005] 有光: 0.1%钛白粉

[0006] 半消光: 0.3%~0.5%钛白粉

[0007] 全消光: 1.0%

[0008] 若合成聚酯聚合物所使用的钛白粉的粗颗粒多,则在聚酯纤维生产时出现麻烦(轻则损害纤维强度,重则引发断丝、喷丝孔堵塞和过滤器的频繁更换),危害连续化生产,损失价格昂贵的原料。另外,粒径分布太宽,也会影响消光的均匀性。所以在聚酯合成用钛白粉的生产中,会选用硬度相对较低的锐钛型钛白粉,而不会采用硬度较高的金红石型钛白粉,而且会对有机处理前的锐钛型钛白粉进行多次砂磨,以减少钛白粉颗粒棱角和使粒径分布相对均匀,这就是所谓的粒径均匀化预处理。

[0009] 钛白粉是在聚酯聚合物合成的酯化工序加入的。钛白粉先分散于乙二醇中,再进入反应釜中,通过乙二醇与对苯二甲酸的酯化反应,进而进行缩聚反应,最终形成聚酯聚合物。整个生产过程中,钛白粉不参与反应,而是通过乙二醇的夹带而被动的加入到聚合物体系。钛白粉的分散均匀性将直接影响未来的消光性能,如果钛白粉分散性不好,发生团聚或沉降,钛白粉就将独立于聚合物体系之外,从而达不到均匀消光的要求。

[0010] 聚酯聚合物通过熔融后经漏板拉丝形成纤维状,制得聚酯纤维。而聚酯的熔点为300℃,因此聚酯拉丝的温度很高,这就要求聚合物中的钛白粉也要耐高温,不能在高温(260℃~300℃)下分解,产生杂质(气体,碳黑颗粒,深色物料等),否则会影响纤维的外在色相和内在物理强度。

[0011] 从上面的介绍可以看出：钛白粉在乙二醇中的高分散性和在聚合物的生产过程以及后来的聚合物拉丝过程中的高耐温性都很重要，而这两个指标与钛白粉的有机表面改性关联度非常高，因此选择合适的表面改性剂就非常关键。

[0012] 钛白粉在乙二醇中的分散性的表征方法：将钛白粉用乙二醇配制成 10% -40% 的钛白粉浆料，测试其在真空抽滤条件下透过 5 微米滤网的体积大小。体积越大，表示钛白粉在乙二醇中的团聚少，也就是分散性好。

[0013] 钛白粉耐温性的表征方法：将钛白粉置于马弗炉中，在 250℃ -300℃ 的条件下烘烤 30-60 分钟，观察钛白粉的黄变性（黄变性越低越好）。烘烤后，钛白粉的颜色越白表示其耐温性越好。

[0014] 通常的有机表面改性材料主要采用 TMP（三羟甲基丙烷）和 TME（三羟甲基乙烷）等多元醇类有机物。但经过这些多元醇类有机物处理后的锐钛型钛白粉在聚酯合成中，都不同程度存在高温容易黄变，乙二醇中的分散差等问题，用其处理后的锐钛型钛白粉无法用于生产高档的聚酯纤维。

发明内容

[0015] 本发明是提出采用一种或几种有机硅材料，对锐钛型钛白粉进行有机包膜处理，得到具有耐高温、高乙二醇分散性的锐钛型钛白粉的方法。

[0016] 我们通过如下的技术方案来实现上述目的：

[0017] 1. 将适量的经过粒径均匀化预处理的锐钛型钛白粉浆料（浆料含固量为 50% -70%，稀释剂为去离子水）加入到带有高速搅拌装置的处理槽中，开动搅拌，转速为 1000 转 / 分至 3000 转 / 分；

[0018] 2. 将计量的一种或几种有机硅材料加入到处理槽中进行打浆，打浆 20-30 分钟，转速为 2000 转 / 分至 3000 转 / 分；

[0019] 3. 将锐钛型钛白粉浆料经喷雾干燥机进行喷雾干燥，再用气流粉碎机对钛白粉进行气流粉碎，制得所需的耐高温、高乙二醇分散性的聚酯合成用锐钛型钛白粉产品。

[0020] 以上所述的有机硅材料是粘度为 1-500cst 的，含有烷基硅烷和醚基支链的聚硅氧烷的一种或两种的复配物，其分子结构为：

[0021] 烷基硅烷：

[0022] $C_mH_{2m+1}Si(OC_nH_{2n+1})_3$ $m = 1-10$ $n = 1-4$

[0023] 含醚基支链的聚硅氧烷：

[0024] $(CH_3)_3SiO[SiO(OC_mH_{2m}OH)(CH_3)]_nSi(CH_3)_3$ 其中 $n = 15-50$ $m = 5-10$

具体实施方式

[0025] 实施例 1：

[0026] 取 400 克经过粒径均匀化预处理的锐钛型钛白粉浆料（含固量为 50%）加入到带有高速搅拌装置的容量为 1000 毫升的玻璃烧杯中，开动搅拌（转速为 2000 转 / 分钟），进行打浆处理 30 分钟；将打浆后的钛白粉浆料用喷雾干燥机进行喷雾干燥，冷却后将该锐钛型钛白粉用小型气流粉碎机进行粉碎，制得所需的聚酯合成用的钛白粉样品。

[0027] 实施例 2：

[0028] 取 400 克经过粒径均匀化预处理的锐钛型钛白粉浆料（含固量为 50%）加入到带有高速搅拌装置的容量为 1000 毫升的玻璃烧杯中，开动搅拌（转速为 2000 转 / 分钟），加入 8 克三羟甲基丙烷（TMP）稀释液（稀释液制作方法：10 克三羟甲基丙烷加入到 30 克水温为 80℃左右的热水中，搅拌至三羟甲基丙烷完全溶解，制得含量为 25% 的三羟甲基丙烷稀释液），打浆处理 30 分钟；将打浆后的钛白粉浆料用喷雾干燥机进行喷雾干燥，冷却后将该钛白粉用小型气流粉碎机进行粉碎，制得所需的聚酯合成用钛白粉的样品。

[0029] 实施例 3

[0030] 取 400 克经过粒径均匀化预处理的锐钛型钛白粉浆料（含固量为 50%）加入到带有高速搅拌装置的容量为 1000 毫升的玻璃烧杯中，开动搅拌（转速为 2000 转 / 分钟），加入 8 克三羟甲基乙烷（TME）稀释液（稀释液制作方法：10 克三羟甲基乙烷加入到 30 克水温为 80℃左右的热水中，搅拌至三羟甲基乙烷完全溶解，制得含量为 25% 的三羟甲基乙烷稀释液），打浆处理 30 分钟；将打浆后的钛白粉浆料用喷雾干燥机进行喷雾干燥，冷却后将该钛白粉用小型气流粉碎机进行粉碎，制得所需的聚酯合成用钛白粉的样品。

[0031] 实施例 4

[0032] 取 400 克经过粒径均匀化预处理的锐钛型钛白粉浆料（含固量为 50%）加入到带有高速搅拌装置的容量为 1000 毫升的玻璃烧杯中，开动搅拌（转速为 2000 转 / 分钟），加入 2 克烷基硅烷，打浆处理 30 分钟；将打浆后的白粉浆料用喷雾干燥机进行喷雾干燥，冷却后将该钛白粉用小型气流粉碎机进行粉碎，制得所需的聚酯合成用钛白粉的样品。

[0033] 实施例 5

[0034] 取 400 克经过粒径均匀化预处理的锐钛型钛白粉浆料（含固量为 50%）加入到带有高速搅拌装置的容量为 1000 毫升的玻璃烧杯中，开动搅拌（转速为 2000 转 / 分钟），加入 2 克含醚基支链的聚硅氧烷，打浆处理 30 分钟；将打浆后的钛白粉浆料用喷雾干燥机进行喷雾干燥，冷却后将该钛白粉用小型气流粉碎机进行粉碎，制得所需的聚酯合成用钛白粉的样品。

[0035] 实施例 6

[0036] 取 400 克经过粒径均匀化预处理的锐钛型钛白粉浆料（含固量为 50%）加入到带有高速搅拌装置的容量为 1000 毫升的玻璃烧杯中，开动搅拌（转速为 2000 转 / 分钟），加入 1.8 克烷基硅烷和 0.2 克含醚基支链的聚硅氧烷，打浆处理 30 分钟；将打浆后的钛白粉浆料用喷雾干燥机进行喷雾干燥，冷却后将该钛白粉用小型气流粉碎机进行粉碎，制得所需的聚酯合成用钛白粉的样品。

[0037] 实施例 7

[0038] 取 400 克经过粒径均匀化预处理的锐钛型钛白粉浆料（含固量为 50%）加入到带有高速搅拌装置的容量为 1000 毫升的玻璃烧杯中，开动搅拌（转速为 2000 转 / 分钟），加入 1.4 克烷基硅烷和 0.6 克含醚基支链的聚硅氧烷，打浆处理 30 分钟；将打浆后的钛白粉浆料用喷雾干燥机进行喷雾干燥，冷却后将该钛白粉用小型气流粉碎机进行粉碎，制得所需的聚酯合成用钛白粉的样品。

[0039] 实施例 8

[0040] 取 400 克经过粒径均匀化预处理的锐钛型钛白粉浆料（含固量为 50%）加入到带有高速搅拌装置的容量为 1000 毫升的玻璃烧杯中，开动搅拌（转速为 2000 转 / 分钟），加

入 1.0 克烷基硅烷和 1.0 克含醚基支链的聚硅氧烷,打浆处理 30 分钟;将打浆后的钛白粉浆料用喷雾干燥机进行喷雾干燥,冷却后将该钛白粉用小型气流粉碎机进行粉碎,制得所需的聚酯合成用钛白粉的样品。

[0041] 实施例 9

[0042] 取 400 克经过粒径均匀化预处理的锐钛型钛白粉浆料(含固量为 50%)加入到带有高速搅拌装置的容量为 1000 毫升的玻璃烧杯中,开动搅拌(转速为 2000 转/分钟),加入 0.6 克烷基硅烷和 1.4 克含醚基支链的聚硅氧烷,打浆处理 30 分钟;将打浆后的钛白粉浆料用喷雾干燥机进行喷雾干燥,冷却后将该钛白粉用小型气流粉碎机进行粉碎,制得所需的聚酯合成用钛白粉的样品。

[0043] 实施例 10

[0044] 取 400 克经过粒径均匀化预处理的锐钛型钛白粉浆料(含固量为 50%)加入到带有高速搅拌装置的容量为 1000 毫升的玻璃烧杯中,开动搅拌(转速为 2000 转/分钟),加入 0.2 克烷基硅烷和 1.8 克含醚基支链的聚硅氧烷,打浆处理 30 分钟;将打浆后的钛白粉浆料用喷雾干燥机进行喷雾干燥,冷却后将该钛白粉用小型气流粉碎机进行粉碎,制得所需的聚酯合成用钛白粉的样品。

[0045] 性能检测

[0046] 1、乙二醇中分散性

[0047] 1) 称取乙二醇 100 毫升,加入到容量为 250 毫升的玻璃三角瓶中,开动磁力搅拌器(约 300 转/分钟);

[0048] 2) 称取 10.0g 钛白粉,慢慢加入乙二醇中;

[0049] 3) 搅拌 10 分钟;

[0050] 4) 停止搅拌;

[0051] 5) 观察泡沫程度,做好记录;

[0052] 6) 将 5 微米孔径的滤网置于抽滤瓶的顶部漏斗中,开动真空抽滤机(压力约为 -0.05MPa),将钛白浆料缓慢倒在筛网的中心部位,直至筛网被完全覆盖且钛白浆料不再漏过筛网为止(即筛网被钛白粉颗粒完全堵塞),记录透过筛网的钛白粉浆料的体积;

[0053] 7) 透过的浆料的体积用于表征钛白粉在乙二醇中的分散性,数值越大,表示分散性越好。

[0054] 检测结果如下:

[0055]

钛白粉样品	乙二醇分散性(毫升)	泡沫
实例 1	0	无
实例 2	40	少量
实例 3	70	无
实例 4	90	无

实例 5	70	多
实例 6	100	无
实例 7	100	无
实例 8	70	微量
实例 9	60	少量
实例 10	40	大量

[0056] 2、耐温性检测

[0057] 称取制得的聚酯合成用钛白粉样品各 5 克, 分别铺展于表面皿中, 然后分别将所有钛白粉样品放入预先升温至 300℃ 的马弗炉中, 保温处理 30 分钟, 取出后置于玻璃干燥器中冷却至室温, 在日然光下, 目视观察钛白粉的白度 (以 1 号空白样为参照物), 钛白粉相对于参照样越白, 表示钛白粉的耐温性越佳。

[0058] 由

实例 1 (空白样)	实例 2 (TMP)	实例 3 (TME)	实例 4	实例 5	实例 6	实例 7	实例 8	实例 9	实例 10
标准	很黄	较黄	稍白	较黄	稍白	白	相当	稍黄	较黄

上述的实验结果可以看出: 采用本发明的有机表面改性方法对锐钛型钛白粉进行表面有机改性处理, 能够显著提高锐钛型钛白粉在乙二醇中的分散性和改善锐钛型钛白粉的耐温性; 在搭配比例合适时, 可以显著降低钛白粉的起泡性, 基本做到无泡。