



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 122323

(13) C2

(51) МПК

C09C 1/36 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ  
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО  
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ"

**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

|  |  |   |   |
|--|--|---|---|
| <b>(21)</b> Номер заявки:  | <b>а 2016 13088</b>                      | <b>(72)</b> Винахідник(и):                                      | <b>Едвардс Джон Л (GB),<br/>Гібонс Лінда (GB),<br/>Берк Елісон (GB),<br/>Браун Ендрю І (GB),<br/>Джоунс Ентоні Г (GB)</b>                             |
| <b>(22)</b> Дата подання заявки:   | <b>21.05.2015</b>                        | <b>(73)</b> Володілець (володільці):                            | <b>ХАНТСМЕН ПіЕндеЙ ЮКей ЛІМІТЕД,<br/>Titanium House, Hanzard Drive, Wynyard<br/>Park, Stockton-on-Tees, Durham TS22 5FD,<br/>United Kingdom (GB)</b> |
| <b>(24)</b> Дата, з якої є чинними<br>права інтелектуальної<br>власності:                            | <b>27.10.2020</b>                        | <b>(74)</b> Представник:  | <b>Бочаров Максим Анатолійович, реєстр.<br/>№367</b>  |
| <b>(31)</b> Номер попередньої<br>заявки відповідно до<br>Паризької конвенції:                        | <b>1409209.2</b>                         | <b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги<br>експертизою: | <b>GB 2 473 712 A<br/>GB 2 298 865 A<br/>EP 0 595 471 A2<br/>EP 0 657 385 A1</b>  |
| <b>(32)</b> Дата подання<br>попередньої заявки<br>відповідно до<br>Паризької конвенції:              | <b>23.05.2014</b>                        |   |   |
| <b>(33)</b> Код держави-учасниці<br>Паризької конвенції,<br>до якої подано<br>попередню заявку:      | <b>GB</b>                                |   |   |
| <b>(41)</b> Публікація відомостей<br>про заявку:   | <b>27.02.2017, Бюл.№ 4</b>               |   |   |
| <b>(46)</b> Публікація відомостей<br>про державну<br>реєстрацію:                                     | <b>26.10.2020, Бюл.№ 20</b>              |   |   |
| <b>(86)</b> Номер та дата<br>подання міжнародної<br>заявки, поданої<br>відповідно до<br>Договору РСТ | <b>PCT/GB2015/051505,<br/>21.05.2015</b> |   |   |

**(54) ДІОКСИД ТИТАНУ****(57) Реферат:**

У даному винаході пропонується спосіб приготування продукту з вмістом діоксиду титану, який включає в себе етапи:  
забезпечення дисперсії, яка включає в себе частинки діоксиду титану, де дисперсія містить від 50 г/л до 600 г/л  $\text{TiO}_2$ ;  
а потім у будь-якому порядку,  
нанесення неорганічного покриття на частинки діоксиду титану з можливістю підтримання колоїдної стійкості до і/або під час етапу нанесення покриття;  
концентрації дисперсії, піддаючи її впливу поперечно-потокової фільтрації та продовження процесу поперечно-потокової фільтрації до досягнення концентрованої форми дисперсії з вмістом 800 г/л або більше  $\text{TiO}_2$ ;  
для отримання продукту з вмістом діоксиду титану у вигляді концентрованої дисперсії покритих частинок.  
Концентрована дисперсія покритих частинок необов'язково може бути диспергована у розчиннику для отримання пігментного продукту.

UA 122323 C2



Даний винахід стосується способу отримання продукту з вмістом пігменту діоксиду титану. Зокрема, спосіб включає в себе отримання продукту з вмістом пігменту діоксиду титану, який включає в себе пігментні частинки діоксиду титану, що придатні для виготовлення фарб або чорнил, які мають добру стійкість. Спосіб даного винаходу надає можливість отримання цього продукту без необхідності проведення стадії сушіння. В результаті, такий спосіб є енергоефективніший та більш економічний.

Рівень техніки

Діоксид титану ( $\text{TiO}_2$ ) зазвичай розглядається в галузі торгівлі як основний білий пігмент. Він має дуже високий індекс рефракції, майже безбарвний, а також є інертним. Діоксид титану в цілому присутній на ринку у одному з двох переважних поліморфів, анатазі або рутил; при застосуванні в комерційних цілях найбажанішою формою є рутил. Діоксид титану добре відомий як корисний замутнювальний агент для фарб, паперу, пластику, кераміки, чорнил тощо. Діоксид титану, який реалізується на комерційній основі, має середній розмір частинок від 150 нм до 350 нм.

Існує два основних способи приготування сирого пігментного діоксиду титану: сульфатний спосіб та хлоридний спосіб.

Сульфатний спосіб ґрунтується на визолненні ільменіту або титанового шлаку у концентрованій сірчаній кислоті. Після видалення заліза у вигляді сульфату заліза розчин підігрівається та розбавляється водою. Титан гідролізується, утворюючи осад оксисульфату титану, який потім обробляють для отримання пігменту  $\text{TiO}_2$ .

Хлоридний спосіб спирається на карбохлорування малозалізоїстої, титановмісної руди або проміжних продуктів для утворення  $\text{TiCl}_4$ , після чого здійснюється газофазне окиснення  $\text{TiCl}_4$ .

Діоксид титану може випадати пластівцями і/або у осад з діоксиду титану з вмістом дисперсії за допомогою регулювання рН дисперсії.

Завершальний процес приготування діоксиду титану, який отримують у будь-який відомий спосіб, може включати в себе один або декілька з наступних методів: сухе подрібнення, мокре подрібнення, групування, фільтрування, промивання, сушіння, мікронізація парою та пакування.

В цілому, в промисловий спосіб дисперсія діоксиду титану завжди буде проходити подрібнення та мікронізацію для досягнення бажаного розподілу частинок за розміром.

У певних випадках може бути етап оброблення поверхні. Етап оброблення поверхні в цілому включає в себе осадження окису алюмінію, двоокису кремнію, двоокису цирконію і/або інших окисів металу на поверхні діоксиду титану. Метою оброблення цього покриття є забезпечення фотостабільності, збереженості, дисперсності, і/або плинності. Цей етап в цілому відбувається після етапу мокрого подрібнення та до етапу сухого подрібнення.

Зазвичай, діоксид титану підлягає подрібненню, його поверхня – обробці, а потім сушінню. Вважається, що завдяки етапу сушіння після оброблення поверхні, покриття достатньо конденсується в частинки та має необхідний рівень активності.

Як правило, переважно в цій галузі техніки, завершальний процес приготування включає в себе: подрібнення, після чого відбувається необхідний етап оброблення поверхні, наприклад нанесення покриття з оксиду металу; потім здійснюється фільтрування і/або промивання, після чого йде сушіння, а потім мікронізація для отримання кінцевого продукту з вмістом білого пігменту діоксиду титану, що має бажаний розподіл частинок за розміром.

Етапи оброблення та сушіння продукту можуть призвести до злипання частинок. Завдяки наступному етапу мікронізації, частинки в сухому та обробленому продукті відокремлені, отже відбувається відновлення бажаного розподілу частинок за розміром.

Зазвичай, діоксид титану завжди мікронізується для отримання бажаного розподілу частинок за розміром, придатного для застосування у вигляді білого пігменту в фарбах, чорнилах тощо, де споживання механічної енергії під час виробництва фарби або чорнила є низьким.

Розподіл частинок за розміром у фарбі або іншому продукті з вмістом пігменту визначає покривність, досягнуту за допомогою продукту з вмістом пігменту.

Середній розмір частинок (при визначенні або за допомогою системи центрифугування з рентгенівським диском Brookhaven BI-XDCW, або за допомогою способу оптичної густини) має знаходитися в діапазоні від 0,29 до 0,32 мікронів, з геометричним стандартним відхиленням менше 1,45. Фахівцю в даній галузі буде зрозуміло, що розподіл частинок за розміром моделюється як логарифмічно нормальний розподіл.

Вимірювання розподілу частинок за розміром за допомогою системи центрифугування з рентгенівським диском Brookhaven BI-XDCW (XDC) може бути визначене таким чином: сухий матеріал  $\text{TiO}_2$  (0,92 г) змішується з 1/16 % розчину силікату натрію (16,80 г) та деіонізованою водою (5,28 г) у кульовому млині Bosch для отримання розбавленої суспензії ~4 % твердих

частинок. рН доводять до рівня від 10 до 10,5 за допомогою двох крапель розчину гідроксиду натрію (2 %). Зразки ретельно перемішують протягом 10 хвилин за допомогою високошвидкісної мішалки Bosch. Такий спосіб вважається характерним для механічної енергії, яка застосовується у виробництві більшості фарб та чорнил.

Вимірювання розподілу частинок за розміром за допомогою способу В під назвою спосіб ОГ (оптичної густини) може бути визначене таким чином: сухий матеріал  $\text{TiO}_2$  (0,92 г) змішується з 1/16 % розчину силікату натрію (16,80 г) та деіонізованою водою (5,28 г) у кульовому млині Bosch для отримання розбавленої суспензії ~4 % твердих частинок. рН доводять до рівня від 10 до 10,5 за допомогою двох крапель розчину гідроксиду натрію (2 %). Зразки ретельно перемішують протягом 10 хвилин за допомогою високошвидкісної мішалки Bosch. Такий спосіб вважається характерним для механічної енергії, яка застосовується у виробництві більшості фарб та чорнил. Потім дисперсію розбавляють до концентрації для уникнення багаторазового розсіювання. Потім вимірюється оптична густина цієї розбавленої дисперсії за допомогою УФ спектрометру на низці довжин хвиль.

Ці вимірювання порівнюють з оптичною густиною на цих довжинах хвиль, передбачених для логарифмічно нормального розподілу сферичних частинок, підрахованих за допомогою теорії Мі. Максимальна відповідність між експериментальними та теоретичними результатами дає геометричний середньооб'ємний розмір частинок (РЧ (ОГ) або розмір частинок ОГ) та геометричне стандартне відхилення (ГСВ (ОГ)).

Також бажано, щоб розподіл частинок за розміром не був занадто великим, іншими словами, щоб не була присутня значна кількість великих частинок. Наприклад, в цілому бажано, щоб 90 мас. % або більше частинок мали розмір менше 0,5 мікронів. Висока концентрація частинок вище 0,5 мікронів є шкідливою для блиску фарби або чорнила. Діаметр розміру частинок може бути визначений за допомогою седиментації рентгенівським детектором. В ідеальному варіанті, також відбувається те, що 99 мас. % або більше частинок мають діаметр розміру частинок менше 1,5 мікронів (при визначенні за допомогою седиментації рентгенівським детектором).

Як зазначено вище, етапи оброблення та сушіння продукту можуть призвести до злипання частинок, що означає те, що з метою отримання стандартного пігменту діоксиду титану зазвичай необхідне подрібнення у киплячому шарі (мікронізація) для повернення частинок до бажаного розміру. У іншому випадку, при наступному диспергуванні кінцевого продукту (наприклад диспергуванні за допомогою швидкохідної мішалки) у розчиннику, наприклад для утворення фарби або чорнила, отриманий продукт з вмістом частинок діоксиду титану не матиме бажаного розподілу частинок за розміром, а замість цього матиме занадто високий рівень частинок більше максимально допустимого розміру.

Подрібнення в киплячому шарі здійснюється у струминному млині (або мікронному колоїдному млині). Більшість струминних млинів є варіантами з базовою конфігурацією дископодібної дробильної камери, оточеною двома, зазвичай паралельними, круглими пластинами, які утворюють осьові стінки, та кільцеподібним ободом, який утворює периферійну стінку, з осьовою довжиною або висотою камери значно меншою, ніж діаметр. По периметру млину розташована низка рівномірно розподілених струменів для впорскування шліфувальної рідини, що надає додаткової енергії на подрібнення, разом з одним або кількома живильними соплами для живлення зернистого матеріалу, що підлягає подрібненню. Струмені розташовані таким чином, щоб нанесення шліфувальної рідини та зернистого матеріалу здійснювалось по дотичній відносно периметру кола, яке менше периметру камери. Живлення дробильної камери може здійснюватися або через бічний вхідний отвір, дотичний до дробильної камери, або під кутом згори, зазвичай під кутом нахилу дробильної камери  $30^\circ$ . Мікронні колоїдні млини з бічним подаванням живлення зазвичай виробляють кращу дисперсію на основі подрібнення, а мікронні колоїдні млини з верхнім живленням можуть мати високе вироблення.

Всередині дробильної камери утворюється вихор за допомогою введення шліфувальної рідини, такої як стиснений газ, через вхідний отвір для подання живлення або через рідинне сопло кільцеподібної конфігурації навколо периметру дробильної камери. Шліфувальна рідина (стиснений газ, наприклад, повітря, пара, азот тощо.), що по дотичній подає живлення на периметр камери, утворює швидкорухомий вихор, рухаючись всередині дробильної камери. Швидкорухомий вихор збирає зернистий матеріал, що призводить до високошвидкісного зіткнення однієї частинки з іншою, а також зіткнення з внутрішньою частиною стінок дробильної камери. При мікронізації діоксиду титану, шліфувальна рідина зазвичай являє собою перегріту пару.

Звісно, важчі частинки мають довший час перебування у вихорі. Легші частинки рухаються з вихором газу доки не дістануться спускного трубопроводу. Зазвичай, струминні млини здатні

виробляти тонкі (діаметром менше 10 мікронів) та надтонкі (діаметром менше 5 мікронів) частки. Проте, під час подрібнення, можна знайти небажані частинки великого розміру, що потрапляють до продукту.

В цілому, при виробництві білих пігментів існує необхідність зменшення кількості матеріалу завеликого розміру, який передчасно потрапляє у отриманий пігментний продукт. Таким чином, інтенсивність подрібнення під час мікронізації зазвичай підвищується порівняно з періодом мікронізації інших продуктів. Це тягне за собою більші витрати на застосування рідини, споживання енергії та знижену продуктивність млину.

Крім того, завдяки застосуванню цих методів, кількість матеріалу завеликого розміру може бути знижена, але може бути несприятливий вплив на властивості пігменту.

Вкрай важливо, щоб стандартний процес завершального оброблення пігменту був дуже енергоємним. Найбільш енерговитратні операції із завершального оброблення пігменту – це, зазвичай, подрібнення у киплячому шарі сухого продукту, застосовуючи перегріту пару.

Після отримання бажаного розподілу частинок за розміром для кінцевого білого пігменту діоксиду титану, він зазвичай проходить повторне суспендування.

В цілому, запропонований комерційний продукт є продуктом з вмістом білого пігменту діоксиду титану у вигляді водної дисперсії. Це, зазвичай, відносно концентрована дисперсія, яка може називатися як пігментний концентрат.

У даному винаході пропонується покращений спосіб отримання пігментного концентрату.

Суть винаходу

У даному винаході пропонується, в одному аспекті, спосіб приготування продукту з вмістом діоксиду титану, який включає в себе етапи:

- забезпечення дисперсії, яка включає в себе частинки діоксиду титану, де дисперсія містить в собі від 50 г/л до 600 г/л  $\text{TiO}_2$ ;

а потім у будь-якому порядку,

- нанесення неорганічного покриття на частинки діоксиду титану, вживаючи один або декілька заходів для підтримання колоїдної стійкості до і/або під час етапу нанесення покриття;

- концентрації дисперсії, піддаючи її впливу поперечно-потокової фільтрації та продовження процесу поперечно-потокової фільтрації до досягнення концентрованої форми дисперсії з вмістом 800 г/л або більше  $\text{TiO}_2$ ;

для отримання продукту з вмістом діоксиду титану у вигляді концентрованої дисперсії покритих частинок.

Вигода цього способу полягає в тому, що сушіння частинок діоксиду титану не здійснюється. Частинки залишаються у вологому вигляді, тобто в дисперсії на всіх етапах способу.

Уникнення сушіння частинок є вигідним з точки зору зменшення витрат, оскільки нагрівання, що пов'язане зі стандартним процесом сушіння не вимагається.

Крім того, як зазначено вище, стандартні процеси, які включають в себе оброблення та сушіння продукту можуть призвести до злипання частинок, що означає те, що для отримання стандартного пігменту діоксиду титану зазвичай необхідне подрібнення у киплячому шарі (мікронізація). Отже, уникнення сушіння частинок є вигідним для уникнення злипання, що відбувається в першу чергу. Етап нанесення покриття, який застосовується у способі даного винаходу не призводить до злипання частинок, тому що колоїдна стійкість зберігається при нанесенні покриття.

Отже, при уникненні необхідності етапу енергоємної мікронізації спосіб є енергоефективнішим та більш економічним.

У даній галузі винаходу існує думка, що для того, щоб кінцевий продукт з вмістом діоксиду титану мав достатню стійкість для застосування у виробництві фарб або чорнила, покриття має бути висушене у формі частинок. Отже, покриття та сушіння вважаються необхідними.

Отже, зазвичай прийнято, що покриття, яке зменшує фотокаталітичну активність, наноситься на частинки у початковій дисперсній формі, а потім частинки висушують для забезпечення ефективного оброблення поверхні шляхом конденсації покриття в частинки, для надання частинкам стійкості до атмосферного впливу. Таке оброблення поверхні для зменшення фотокаталітичної активності діоксиду титану (збільшуючи термін придатності пігментних продуктів з вмістом діоксиду титану, коли продукт піддається сонячному випромінюванню) є добре відомим у даній галузі винаходу.

Проте, оброблення поверхні, що застосовується у способі даного винаходу передбачає покриття на частинках діоксиду титану, яке є ефективним у зменшенні фотокаталітичної активності діоксиду титану, забезпечуючи добру стійкість пігментних продуктів (наприклад фарб або чорнил) з вмістом діоксиду титану, незважаючи на те, що покриття ніколи не піддається сушінню. Оброблення поверхні здійснюється тоді, коли частинки діоксиду титану є у вигляді

дисперсії, і немає необхідності сушіння частинок діоксиду титану на будь-якому етапі після оброблення. Отже, відсутня стадія сушіння між періодами оброблення поверхні та отримання пігментного концентрату, який є продуктом з вмістом діоксиду титану у вигляді концентрованої дисперсії покритих частинок. Іншими словами, частинки діоксиду титану зберігаються у вигляді дисперсії з початкового етапу отримання дисперсії з вмістом частинок діоксиду титану до етапу отримання кінцевого продукту з вмістом діоксиду титану, придатного для застосування у фарбах та чорнилах.

Отже, можна отримати пігментний концентрат, придатний для застосування у фарбах та чорнилах без необхідності сушіння та подальшої мікронізації.

Отже, спосіб є енергоефективніший та більш економічний.

Пігментний концентрат, придатний для застосування у фарбах та чорнилах, отриманий у вищезазначений спосіб, може бути очевидно диспергований у розчиннику для отримання пігментного продукту (наприклад продукт з фарби або чорнила) з вмістом пігменту діоксиду титану. Пігмент діоксиду титану має знижену фотокаталітичну активність, і, таким чином, пігментні продукти мають добру стійкість. Іншими словами, навіть коли пігментний продукт піддається сонячному випромінюванню, термін придатності пігментного продукту є довготривалим.

У одному варіанті здійснення даного винаходу, отриманий пігментний концентрат потім диспергується у розчиннику для отримання пігментного продукту, такого як продукт з фарби або чорнила, який включає в себе частинки пігментного діоксиду титану, диспергованого у вищезазначеному розчиннику. Дисперсія може бути приготовлена за допомогою механічного або ручного перемішування, або шляхом диспергування за допомогою швидкохідної мішалки або іншими прийнятними засобами. Для приготування дисперсії немає конкретних вимог; у способах даного винаходу частинки пігменту очевидно диспергуються без необхідності докладання будь-яких додаткових значних зусиль.

Отже, спосіб даного винаходу може застосовуватися для отримання пігментного продукту, такого як продукт з фарби або чорнила, що має добру стійкість.

Опис креслень

На Фігурі 1 зображений графік із зазначенням розміру частинок в мікронах (визначених у спосіб оптичної густини) та значення провідності у мСм/см, зафіксовані під час застосування методу отримання частинок титану рутильної форми з двома покриттями густого двоокису кремнію за даним винаходом, як описано у Прикладі 1;

На Фігурі 2 зображений знімок, отриманий за допомогою електронного мікроскопу із зазначенням кристалів титану рутильної форми, які застосовуються у Прикладі 1 до нанесення покриття з двоокису кремнію;

На Фігурі 3 зображений знімок, отриманий за допомогою електронного мікроскопу із зазначенням кристалів титану рутильної форми, які застосовуються у Прикладі 1 після нанесення покриття з двоокису кремнію.

Детальний опис винаходу

У даному способі спочатку здійснюється приготування дисперсії з вмістом частинок діоксиду титану. Ця дисперсія містить в собі від 50 г/л до 600г/л  $\text{TiO}_2$ , зокрема від 50 г/л до 500 г/л  $\text{TiO}_2$ ; наприклад може бути від 100 г/л до 600 г/л  $\text{TiO}_2$  або від 100 г/л до 550 г/л  $\text{TiO}_2$  або від 150 г/л до 550 г/л  $\text{TiO}_2$  або від 150 г/л до 500 г/л  $\text{TiO}_2$ .

У одному варіанті здійснення винаходу вміст початкової дисперсії становить від 200 г/л до 500 г/л  $\text{TiO}_2$ , наприклад від 200 г/л до 450 г/л  $\text{TiO}_2$  або від 250 г/л до 450 г/л  $\text{TiO}_2$  або від 250 г/л до 400 г/л  $\text{TiO}_2$  або від 300 г/л до 400 г/л  $\text{TiO}_2$ .

Діапазони концентрації  $\text{TiO}_2$  у початковій дисперсії передбачені для всіх можливих комбінацій різних нижніх та верхніх меж, зазначених вище.

Дисперсія необов'язково може бути розбавлена або концентрована для отримання дисперсії з вищезазначеною концентрацією частинок діоксиду титану.

Дисперсія, яка включає в себе частинки діоксиду титану, може бути отримана за допомогою будь-яких стандартних заходів, зазначених більш детально нижче. В цілому, отримання початкової дисперсії частинок діоксиду титану є стандартним та незмінним за даним винаходом. Згідно зі стандартною процедурою у даній галузі дисперсію отримують з урахуванням цільового призначення діоксиду титану, наприклад як пігменту у фарбах і чорнилах, і, таким чином, відповідних параметрів частинок щодо розміру та інших властивостей.

Носій рідини у дисперсії з частинками діоксиду титану переважно є полярним.

У одному варіанті здійснення даного винаходу, носій рідини є на водній основі; це може бути вода або водний розчин. Проте, розглядаються також інші полярні носії для частинок, наприклад вони можуть бути вибрані з полярних органічних розчинників або спиртів. Носій

рідини також може бути сумішшю двох або більше полярних носіїв, наприклад води та спирту.

За способом даного винаходу на частинки діоксиду титану наноситься неорганічне покриття. Це покриття може бути нанесене до або після концентрації дисперсії тангенціальною фільтрацією.

Таким чином, поверхня частинок пігменту діоксиду титану обробляється для покриття неорганічним матеріалом. Оброблення здійснюється для зменшення фотокаталітичної активності діоксиду титану, подовжуючи термін придатності пігментних продуктів з вмістом діоксиду титану, коли продукт піддається сонячному випромінюванню. Досвідчений читач має знати, що таке оброблення діоксиду титану є відомим в даній галузі. Проте, як зазначено вище, це оброблення зазвичай розглядається як таке, що вимагає наступного етапу сушіння для забезпечення ефективного покриття. На відміну від цього, у даному винаході, покриті частинки не висушуються після оброблення. У даному винаході визначено, що ефективне покриття може бути здійснене без необхідності наступного етапу сушіння при нанесенні покриття, підтримуючи колоїдну стійкість на етапі нанесення такого покриття.

Покривні речовини, придатні для застосування, включають в себе неорганічні оксиди та гідроокиси. Ці матеріали зазвичай застосовуються для покриття поверхні частинок неорганічним оксидом або гідроокисом. Типові неорганічні оксиди та гідроокиси, які можуть бути згадані з огляду на застосування у вигляді покривної речовини, включають один або декілька оксидів і/або гідроокисів кремнію, алюмінію, титану, цирконію, магнію, цинку, церію, фосфору, або олова.

Наприклад, покривна речовина може бути  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , силікат натрію, силікат калію, алюмінат натрію, хлорид алюмінію, сульфат алюмінію або їхні суміші. Також можна згадати кремнієву кислоту.

Покриття може бути густим або негустим. Наприклад, може застосовуватися густе або негусте покриття на основі двоокису кремнію і/або негусте покриття на основі окису алюмінію.

У одному варіанті здійснення даного винаходу покривна речовина включає в себе діоксид кремнію, що наноситься у густому вигляді. У одному варіанті здійснення даного винаходу, покриття включає в себе густе покриття на основі двоокису кремнію типу, описаного у заявці США № 2,885,366.

Може наноситися один шар покриття або кілька шарів покриття (наприклад, два або три шари). При нанесенні кількох шарів покриття, кожен шар може бути однаковим або відрізнятися один від одного.

У одному варіанті здійснення даного винаходу, додається лише один шар густого двоокису кремнію. У іншому варіанті здійснення даного винаходу, додаються два шари густого двоокису кремнію. У іншому варіанті здійснення даного винаходу, додається один шар густого покриття на основі двоокису кремнію та один шар густого покриття на основі окису алюмінію.

У одному варіанті здійснення даного винаходу застосовуються два або більше матеріалу для покриття частинок. Таке покриття може наноситися або одночасно за одну дію, або по черзі. При одночасному нанесенні, можуть застосовуватися різні матеріали для покриття у поєднанні для утворення одного шару. При нанесенні по черзі, можуть застосовуватися різні матеріали для покриття окремо для утворення двох або більше шарів, кожен з яких має різний склад.

Наприклад, у одному варіанті здійснення даного винаходу, частинки покриті двоокисом кремнію, зокрема густим двоокисом кремнію, для утворення шару, а також цирконієм для утворення іншого шару.

Кількість покриття, що наноситься на поверхню діоксиду титану може сягати приблизно від 0,1 % за вагою до приблизно 20 % за вагою покриття (наприклад неорганічний оксид і/або гідроокис) відносно загальної ваги діоксиду титану. У одному варіанті здійснення даного винаходу кількість покривної речовини становить приблизно від 0,1 до приблизно 15 % або від приблизно 0,1 до приблизно 10 % за вагою відносно загальної ваги діоксиду титану.

Частинки, можуть бути, наприклад, покриті покривною речовиною на рівні приблизно до 7 % за вагою, зокрема приблизно від 0,1 % за вагою до приблизно 7 % за вагою, або приблизно від 0,5 % до приблизно 7 % за вагою, або приблизно від 0,5 % до приблизно 6 % за вагою, або приблизно від 1 % до приблизно 6 % за вагою, відносно загальної ваги діоксиду титану. Частинки можуть бути покриті покривною речовиною на рівні приблизно від 0,1 % до приблизно 5 % за вагою, або приблизно від 0,5 % до приблизно 5 % за вагою, та зокрема, приблизно від 1 % до приблизно 5 % за вагою відносно загальної ваги діоксиду титану.

У даному винаході, посилення на рівень додавання покриття на частинки діоксиду титану здійснюється як мас. кількість, тобто загальна вагова кількість матеріалу для покриття, що додається відносно загальної кількості оброблених частинок діоксиду титану. Так, наприклад,

розглядаючи покриття на основі двоокису кремнію, можна стверджувати, що "рівень додавання  $\text{SiO}_2$  становить 1,5 % мас. відносно  $\text{TiO}_2$ ".

Матеріал для покриття може застосовуватися для оброблення частинок діоксиду титану у отриманій дисперсії за допомогою додавання такого матеріалу для покриття у дисперсію або додавання дисперсії до такого матеріалу. Переважно, змішування матеріалу для покриття та дисперсії здійснюється за допомогою стандартного змішувального обладнання, відомого у даній галузі.

Змішування може здійснюватися протягом будь-якого відповідного періоду часу, наприклад 1 хвилина або більше, 2 хвилини або більше, 3 хвилини або більше, 4 хвилини або більше, або 5 хвилин або більше. Змішування може здійснюватися не більше 3 годин, наприклад не більше 2 годин, зокрема 1 годину або менше. У одному варіанті здійснення даного винаходу змішування триває від 5 хвилин до 1 години, зокрема від 10 хвилин до 45 хвилин, наприклад від 20 хвилин до 40 хвилин.

У одному варіанті здійснення даного винаходу, покриття може наноситися таким чином: водну дисперсію, яка включає в себе частинки діоксиду титану, наливають у бак для змішування. Температура дисперсії потім регулюється (наприклад від 75 до 90 °C) та її pH також регулюється (на рівні до 10,5). Матеріал для покриття потім поміщають у змішувальний бак у кількості, достатній для отримання бажаного покриття. Наприклад, для отримання 1 % за вагою густого покриття на основі двоокису кремнію, 1 % двоокису кремнію (%мас./мас. на діоксиді титану) додається у змішувальний бак на 30 хвилин, а потім перемішується впродовж 30 хвилин; для отримання 3 % за вагою густого покриття на основі двоокису кремнію, 3 % двоокису кремнію (%мас. /мас. на діоксиді титану) додається у той самий спосіб. У одному з варіантів здійснення даного винаходу, двоокис кремнію може додаватися у змішувальний бак у вигляді силікату натрію як матеріалу для покриття. Для осадження густого покриття на основі двоокису кремнію, здійснюється регулювання pH, наприклад шляхом додавання сірчаної кислоти у змішувальний бак. У одному окремому випадку здійснення винаходу, сірчана кислота додається на 60 хвилин для отримання pH приблизно на рівні 8.

Досвідчений читач звісно зрозуміє, що за бажанням цей спосіб очевидно може бути змінений відносно додавання різної кількості покриття. Мета даного винаходу не полягає у нанесенні покриття як такого; такі види покриття вже відомі у даній галузі та можуть легко застосовуватися.

У способі даного винаходу покриття наноситься з можливістю підтримання колоїдної стійкості частинок діоксиду титану всередині дисперсії. Це головний аспект винаходу. Досвідченому читачеві буде зрозуміло, що це може бути досягнуто за допомогою контролю факторів, таких як електролітична концентрація у дисперсії та pH дисперсії.

Перш ніж розпочнеться процес нанесення покриття і/або під час нанесення покриття, наприклад в період між нанесенням першого шару покриття та другого шару покриття, можуть бути вжиті заходи для підтримання колоїдної стійкості.

У одному варіанті здійснення даного винаходу, покриття наноситься з можливістю підтримання колоїдної стійкості частинок діоксиду титану всередині дисперсії шляхом здійснення контролю одного або двох наступних факторів:

(a) зниження електролітичної концентрації у дисперсії до та під час етапу нанесення покриття;

(b) зниження рівня розчинної солі, яка додається під час етапу нанесення покриття;

(c) додавання стеричного стабілізатору до та під час етапу нанесення покриття;

(d) регулювання pH дисперсії на певній відстані від ізоелектричної точки діоксиду титану до та під час етапу нанесення покриття;

(e) регулювання ізоелектричної точки діоксиду титану на певній відстані від pH дисперсії шляхом додавання диспергуючої речовини до або під час етапу нанесення покриття.

В цьому відношенні, колоїдна стійкість вимагає наявності відштовхувальних сил між зіштовхувальними частинками. Проте, частинки діоксиду титану у воді або інших розчинниках зазвичай притягують одна одну. Електричні заряди на частинках призводять до електростатичної відштовхувальної сили, яка запобігає такому притягання. Таке електростатичне відштовхування є бажаним у разі необхідності колоїдної стійкості. Сила такого електростатичного відштовхування залежить від наявності високого заряду на поверхні та низької електролітичної концентрації; при високих електролітичних концентраціях діапазон електростатичних сил зменшується і, таким чином, запобігання сил тяжіння є менш ефективним. Поверхневий заряд на частинках діоксиду титану визначається шляхом поглинання іонів  $\text{H}^+/\text{OH}^-$ ; отже чистий поверхневий заряд на частинці піддається впливу pH розчиннику, в якому диспергуються частинки. При певному pH (ізоелектрична точка) частинка



не має чистого електричного заряду (і немає електростатичних відштовхувальних сил); при підвищенні рівня pH, частинка дедалі набуває негативного заряду та покращується колоїдна стійкість. Подібним чином, при зниженні рівня pH, частинка дедалі набуває позитивного заряду та покращується колоїдна стійкість.

- 5 (а) Зниження електролітичної концентрації у дисперсії до та під час нанесення покриття  
Концентрація електроліту (солі) у дисперсії впливає на ступінь флокуляції, що відбувається. Отже, у одному переважному варіанті здійснення даного винаходу, електролітична концентрація у дисперсії знижується до та під час етапу нанесення покриття. Переважно, вона знижується до початку нанесення покриття. У разі нанесення більше одного шару, тоді у певних

10 випадках концентрація може бути знижена в період між нанесеннями цих шарів покриття.  
Електролітична концентрація у дисперсії відповідно знижується за допомогою діалізування. Цей метод на основі ультрафільтраційної мембрани добре відомий у даній галузі. Він включає в себе застосування проникних фільтрів для мікромолекул до видалення молекул, що проходять через фільтр, як солі. Процес передбачає застосування фільтрів з

15 пористої мембрани для відокремлення компонентів розчинників та суспензій на основі їхнього розміру молекул. Маленькі молекули, такі як солі вільно проходять через ультрафільтраційну мембрану, що утримує великі молекули.  
Для здійснення діалізування може застосовуватися обладнання для ультрафільтрації, таке як Axium 250 L "дослідна установка з ультрафільтрації". Для забезпечення видалення

20 відповідних електролітів вибирають придатні мембрани, такі як трубчасті мембрани "Koch SUPER-COR®" площею 6,6 м<sup>2</sup>.  
У одному варіанті здійснення даного винаходу, провідність дисперсії зменшується на 0,5 мСм/см або більше, зокрема 1 мСм/см або більше, або 1,5 мСм/см або більше, або 2 мСм/см або більше, зокрема 2,5 мСм/см або більше. Іншими словами, йдеться про зменшення провідності дисперсії, що відбувається в результаті оброблення, наприклад діалізування.

25 Таким чином, це підраховується шляхом віднімання періоду провідності дисперсії після оброблення від періоду провідності дисперсії до оброблення.  
У одному варіанті здійснення даного винаходу, зниження провідності дисперсії призводить до того, що після оброблення (наприклад діалізування) вона становить 5 мСм/см або менше,

30 зокрема 4,5 мСм/см або менше, або 4 мСм/см або менше, або 3,5 мСм/см або менше. Провідність дисперсії може знизитися на рівень 3 мСм/см або менше, зокрема 2,5 мСм/см або менше, або 2 мСм/см або менше, 5 або 1,5 мСм/см або менше, наприклад, може бути від 0.1 до 2 мСм/см або від 0,5 до 1,5 мСм/см.  
У одному варіанті здійснення даного винаходу, у разі зниження провідності дисперсії до

35 нанесення покриття, така провідність дисперсії становить 5 мСм/см або менше, зокрема 4,5 мСм/см або менше, або 4 мСм/см або менше, або 3,5 мСм/см або менше, або 3 мСм/см або менше, зокрема 2,5 мСм/см або менше, або 2 мСм/см або менше, або 1,5 мСм/см або менше. Необов'язково, при нанесенні покриття, провідність дисперсії можна підтримувати на рівні 5 мСм/см або менше.

40 У одному варіанті здійснення даного винаходу, у разі зниження провідності дисперсії до нанесення покриття, така провідність дисперсії становить від 0,05 до 3 мСм/см, наприклад від 0,1 до 2,5 мСм/см, зокрема від 0,15 до 2 мСм/см, або від 0,2 до 1,5 мСм/см, або від 0,25 до 1 мСм/см.

45 Навіть з урахуванням підвищення рівнів електроліту під час одношарового нанесення покриття з неорганічного матеріалу, застосування таких рівнів забезпечить провідність дисперсії на рівні, достатнім для підтримання колоїдної стійкості частинок.  
Як зазначено вище, при нанесенні більше одного шару покриття з неорганічного матеріалу, може бути бажаним зниження провідності дисперсії в період між нанесенням цих шарів покриття. Іншими словами, у одному варіанті здійснення даного винаходу, провідність дисперсії

50 знижується перед нанесенням кожного шару покриття. Кожне зниження може сягати рівнів, зазначених вище. Проте, кожне зниження не відбувається на одному рівні; можливо, що до початку нанесення кожного шару покриття досягаються різні рівні провідності дисперсії.  
Досвідченому читачеві має бути зрозуміло, що провідність розчину вимірюється за допомогою визначення опору розчину між двома електродами. Таке вимірювання здійснюється

55 за допомогою вимірювача провідності при кімнатній температурі та тиску. Широкий спектр таких інструментів є комерційно доступним.  
(b) Зниження рівня розчинної солі, яка додається під час етапу нанесення покриття

60 Концентрація електроліту (солі) в дисперсії впливає на ступінь флокуляції, що відбувається. Одне джерело солі може бути з самої покривної речовини.

Рівень розчинної солі, що додається під час нанесення покриття, може бути знижений шляхом додавання покривної речовини низького рівня, яка є у вигляді солі.

Отже, рівень розчинних солей, доданих під час етапу нанесення покриття може бути знижений за допомогою застосування покривної речовини у вигляді солі (наприклад силікат натрію), але з використанням відносно низького рівня покривної речовини.

Отже, у одному варіанті здійснення даного винаходу, частинки покриває покривна речовина на рівні приблизно до 4 % за вагою, зокрема приблизно від 0,1 % до приблизно 4 % за вагою, або зокрема приблизно від 0,5 % до приблизно 3 % за вагою, або зокрема приблизно від 0,5 % до приблизно 2,5 % за вагою, відносно загальної ваги діоксиду титану.

У одному переважному варіанті здійснення даного винаходу частинки покривають покривною речовиною на рівні приблизно від 0,5 % до приблизно 2 % за вагою, наприклад приблизно від 1 до приблизно 1,5 %, відносно загальної ваги діоксиду титану.

Як альтернативний або додатковий варіант, рівень розчинних солей, доданих під час етапу нанесення покриття може бути знижений за допомогою вибору покривної речовини, яка не є у вигляді солі.

Наприклад, як покривна речовина може бути вибраний "активний двоокис кремнію" (кремнієва кислота). "Активний двоокис кремнію" можна отримати за допомогою пропущення силікату натрію через іонообмінну колонку. Це відомо в даній галузі та описано, наприклад, у Прикладі 21 США 2 885 366.

(с) Додавання стеричного стабілізатора до та під час етапу нанесення покриття

Ступінь флокуляції може бути знижена і, таким чином, можна підтримати колоїдну стійкість за допомогою стеричного стабілізатора. Стабілізатор може бути доданий до початку етапу нанесення покриття або під час самого нанесення покриття.

Приклад стеричних стабілізаторів, що можуть бути додані, включає в себе, але не обмежується ними, полівінілпіролідон, поліетилен оксид, поліакрилову кислоту та її співполімери з поліакрилатами та метакрилатами, поліметакрилову кислоту та її співполімери з поліакрилатами та метакрилатами, та полівініловий спирт та його комбінації.

Стеричний стабілізатор може бути доданий у будь-якій відповідній кількості. Наприклад, стеричний стабілізатор може застосовуватися на рівні 0,2 мг на м<sup>2</sup> поверхні частинок або більше, наприклад 0,5 мг на м<sup>2</sup> поверхні частинок або більше, та переважно 1 мг на м<sup>2</sup> поверхні частинок або більше, зокрема 1,5 мг на м<sup>2</sup> поверхні частинок або більше. У одному варіанті здійснення даного винаходу, стеричний стабілізатор може застосовуватися на рівні 10 г на м<sup>2</sup> поверхні частинок або менше, наприклад 7 мг на м<sup>2</sup> поверхні частинок або менше, та переважно 5 мг на м<sup>2</sup> поверхні частинок або менше, зокрема 4,5 мг на м<sup>2</sup> поверхні частинок або менше.

Стеричний стабілізатор може застосовуватися на рівні від 0,2 до 10 мг на м<sup>2</sup> поверхні частинок, зокрема від 0,5 до 7 мг на м<sup>2</sup> поверхні частинок та переважно від 1 до 5 мг на м<sup>2</sup> поверхні частинок.

(d) Додавання рН дисперсії на певній відстані від ізоелектричної точки діоксиду титану до або під час етапу нанесення покриття

Як зазначено вище, у ізоелектричній точці (приблизно рН 5-6) частинки титану не мають чистий електричний заряд, отже електростатичні відштовхувальні сили відсутні; проте, оскільки рН відступає від цього ізоелектричного рН, частинка стає дедалі зарядженою та колоїдальна стійкість покращується.

Отже, за допомогою регулювання рН, або шляхом додавання кислотного матеріалу або основного матеріалу, рН може бути переміщений на певну відстань від ізоелектричної точки, або до початку етапу нанесення покриття або під час самого етапу нанесення покриття. Це знизить флокуляцію.

У одному з варіантів здійснення даного винаходу, основний матеріал додається для підвищення рН та його переміщення на певну відстань від ізоелектричної точки. Для підвищення рН можуть відповідно застосовуватися такі основи, як KOH, NaOH, та NH<sub>4</sub>OH, а також нейтралізуючі аміни, такі як DMAMP, AMP (аміно-2-метилпропанол), MEA (моноетаноламін), та DEAE (діетиламіноетанол). Проте, досвідченому читачеві має бути зрозуміло, що можуть відповідно застосовуватися різні матеріали з основними характеристиками та винахід не обмежується вибором основного матеріалу.

Наприклад, рН може бути підвищений до 9 або більше, зокрема 9,5 або більше, особливо до 10 або більше. рН може бути підвищений, наприклад, в діапазоні від 9,5 до 11 або від 10 до 10,5.

В альтернативному варіанті може бути доданий кислотний матеріал для зниження рН та його переміщення на певну відстань від ізоелектричної точки. Можуть відповідно

застосовуватися кислоти, такі як HCl або HNO<sub>3</sub> для зниження pH. Проте, досвідченому читачеві має бути зрозуміло, що можуть відповідно застосовуватися різні матеріали з основними характеристиками та винахід не обмежується вибором основного матеріалу.

Наприклад, pH може бути знижений до 4 або менше, зокрема 3,5 або менше, особливо 3 або менше. pH може бути знижено, наприклад, в діапазоні від 2 до 3,5 або від 1,5 до 3.

(е) Регулювання ізоелектричної точки діоксиду титану на певній відстані від pH дисперсії, за допомогою додавання диспергувальної речовини до або під час етапу нанесення покриття

Як зазначено вище, у ізоелектричній точці (приблизно pH 5-6) частинки титану не мають чистий електричний заряд, отже електростатичні відштовхувальні сили відсутні; проте, оскільки pH відступає від цього ізоелектричного pH, частинка стає дедалі зарядженою та колоїдальна стійкість покращується.

Отже, за допомогою регулювання ізоелектричної точки, ізоелектрична точка може бути переміщена на певну відстань від pH дисперсії, або до початку етапу нанесення покриття або під час самого етапу нанесення покриття. Це знизить флокуляцію.

Регулювання ізоелектричних точок за допомогою застосування диспергувальних речовин є відомим у даній галузі винаходу. Однією з відповідних диспергувальних речовин є  $\alpha$ -гідрокси карбонова кислота, така як лимонна кислота.

У одному переважному варіанті здійснення даного винаходу, покриття наноситься з можливістю підтримання колоїдної стійкості частинок діоксиду титану у дисперсії за допомогою контролю одного або декількох (зокрема двох або більше, або всіх трьох) наступних факторів:

(а) зниження електролітичної концентрації у дисперсії до та під час етапу нанесення покриття;

(b) зниження рівня розчинної солі, яка додається під час етапу нанесення покриття;

(с) додавання стеричного стабілізатору до та під час етапу нанесення покриття.

Необов'язково може також застосовуватися фактор (d) і/або фактор (е).

У одному переважному варіанті здійснення даного винаходу покриття наноситься з можливістю підтримання колоїдної стійкості частинок діоксиду титану в дисперсії за допомогою контролю такого фактору:

(а) зниження електролітичної концентрації у дисперсії за допомогою або під час етапу нанесення покриття.

Необов'язково можуть також застосовуватися фактори від (b) до (е). Наприклад, також можуть застосовуватися фактор (b) і/або фактор (с).

У даному способі концентрація дисперсії здійснюється за допомогою тангенціальної фільтрації. Це може відбуватися до або після нанесення покриття. У одному з варіантів здійснення даного винаходу, етап концентрації може бути здійснений до нанесення покриття та після нанесення покриття.

Досвідченому читачеві має бути зрозуміло, що процесом "поперечно-поточної фільтрації" є процес, де дисперсія проходить у напрямку паралельному мембрані, а градієнт тиску проходить через мембрану. Тверді частинки переміщуються через систему, а вищезазначена речовина знаходиться вище мембрани та збирається як концентрат, тоді як рідина проходить через мембрану та збирається як пермеат.

Приклади процесів "поперечно-поточної" фільтрації включають в себе фільтрування тангенціальним потоком, а також форми поперечно-поточної фільтрації, де вводиться додатковий зсув, викликаючи сильні вібрації у напрямку, дотичному до поверхонь мембран.

Даний винахід може передбачати, наприклад, застосування процесу тангенціальної проточної фільтрації при здійсненні поперечно-поточної фільтрації для концентрації дисперсії.

Після етапу концентрації, концентрована дисперсія буде мати концентрацію частинок діоксиду титану 800 г/л або більше, зокрема 900 г/л або більше, 1000 г/л або більше, 1100 г/л або більше, 1200 г/л або більше, 1300 г/л або більше, 1400 г/л або більше або 1500 г/л або більше.

В зв'язку з цим, після етапу концентрації, концентрована дисперсія може відповідно мати концентрацію частинок діоксиду титану від 800 г/л до 3000 г/л, наприклад від 800 г/л до 2700 г/л, або від 800 г/л до 2500 г/л, або від 800 г/л до 2000 г/л. Переважно, концентрована дисперсія має концентрацію частинок діоксиду титану від 1000 г/л до 3000 г/л, наприклад, від 1000 г/л до 2700 г/л, або від 1000 г/л до 2500 г/л, або від 1000 г/л до 2000 г/л. Більш переважно, концентрована дисперсія має концентрацію частинок діоксиду титану від 1200 г/л до 3000 г/л, наприклад, від 1200 г/л до 2700 г/л, або від 1200 г/л до 2500 г/л, або від 1200 г/л до 2000 г/л. Концентрована дисперсія може мати концентрацію частинок діоксиду титану від

1400 г/л до 3000г/л, наприклад від 1400 г/л до 2700 г/л, або від 1400 г/л до 2500г/л, або від

1400г/л до 2000 г/л.

У одному варіанті здійснення даного винаходу, концентрована дисперсія має концентрацію частинок діоксиду титану від 1500 г/л до 2000 г/л.

У одному варіанті здійснення даного винаходу, етап нанесення покриття здійснюється до етапу концентрації.

Як зазначено вище, дисперсія, як на початку передбачено у способі даного винаходу, може бути стандартною.

Частинки пігменту діоксиду титану, що знаходяться у дисперсії, можуть бути анатазними, рутиловими або аморфними або сумішшю цих перелічених видів.

У одному варіанті здійснення даного винаходу, діоксид титану по-суті є у рутиловій формі кристалізації. Отже, згідно з одним варіантом здійснення даного винаходу, більше 90 % за вагою діоксиду титану, переважно, більше 95 % за вагою діоксиду титану, та більш переважно, більше 99 % за вагою діоксиду титану, виходячи із загальної ваги зернистого матеріалу, є у рутиловій формі кристалізації. Відсоток діоксиду титану у рутиловій формі кристалізації можна визначити у будь-який інший спосіб, наприклад шляхом вимірювання на рентгенівській дифрактограмі. Наприклад, у деяких варіантах здійснення даного винаходу зернистий матеріал може включати в себе діоксид титану у анатазній кристалічній формі.

Як відомо досвідченому читачеві, розмір кристалів відрізняється від розміру частинок. Розмір кристалів стосується розміру основних кристалів, з яких складається зернистий матеріал. Потім ці кристали можуть агрегуватися до певної міри для утворення великих частинок. Наприклад, стандартний діоксид титану у рутиловій кристалічній формі має розмір кристалів приблизно 0,17 мкм – 0,29 мкм та розмір частинок приблизно 0,25 мкм – 0,40 мкм, стандартний діоксид титану у анатазній кристалічній формі має розмір кристалів приблизно 0,10 мкм – 0,25 мкм та розмір частинок приблизно 0,20 мкм – 0,40 мкм. Таким чином, на розмір частинок впливають такі фактори, як розмір кристалів, а також методи подрібнення, які застосовуються під час виробництва, такі як сухе подрібнення, мокре подрібнення або інкорпоративне подрібнення, та наступні оброблення, що викликають агрегацію кристалів.

Отже, розмір частинок діоксиду титану може бути більше або майже дорівнювати розміру кристалів.

Розмір кристалів та частинок діоксиду титану можна визначити у способи, добре відомі досвідченим фахівцям у даній галузі. Наприклад, розмір кристалів можна визначити за допомогою просвічувальної електронної мікроскопії на зіскребеному зразку з візуальним аналізом отриманого знімку. Результати, отримані щодо розміру кристалів, потім можуть бути підтверджені за еталоном шляхом застосування розмірних стандартів з латексного матеріалу NANOSPHERE™ (доступні в компанії Thermo Scientific). Способом, що може застосовуватися для визначення розміру частинок діоксиду титану, є седиментація рентгенівським детектором.

Носій рідини у дисперсії з вмістом частинок діоксиду титану є переважно полярним.

В одному варіанті здійснення даного винаходу, носій рідини є на водній основі; це може бути вода або водний розчин. Проте, розглядаються також інші полярні носії для частинок, наприклад вони можуть бути вибрані з полярних органічних розчинників або спиртів. Носій рідини також може бути сумішшю двох або більше полярних носіїв, наприклад води та спирту.

Для отримання діоксиду титану, можуть застосовуватися природні руди (такі як ільменіт та мінеральний рутил), збагачені руди (такі як титановий шлак та збагачений ільменіт), або їхні суміші як початкова сировина. Ці руди можуть бути оброблені будь-якими відповідними засобами, зокрема у сульфатний спосіб або у хлоридний спосіб, для отримання кристалів діоксиду титану необхідної чистоти та розміру. Проте, слід врахувати, що діоксид титану, наявний в дисперсній формі, згідно зі способом винаходу, може бути отриманий будь-яким відповідним методом та винахід не обмежується будь-яким способом отримання.

Як зазначено вище, розмір частинок та кристалів не є однаковим. Зазвичай у даній галузі, діоксид титану може бути подрібнений для забезпечення отримання необхідного розподілу частинок за розміром.

Таким чином, діоксид титану у вигляді дисперсії, наведений у способі даного винаходу, може бути подрібнений для забезпечення отримання необхідного розподілу частинок за розміром у даній дисперсії діоксиду титану.

В зв'язку з цим, частинки діоксиду титану можуть пройти сухе подрібнення до здійснення диспергування для отримання дисперсної форми. В альтернативному або додатковому варіанті частинки діоксиду титану в дисперсній формі можуть бути подрібнені у вологому стані, наприклад у млині тонкого помелу. В обох випадках, наміром є отримання розподілу частинок за розміром дисперсії з вмістом частинок діоксиду титану, як наведено у способі даного винаходу, що є бажаним для цільового призначення.

Дисперсія, яка включає в себе частинки діоксиду титану, як наведено у способі даного винаходу, може містити в собі частинки діоксиду титану, що відповідають одному або кільком з наступних критеріїв визначення розміру:

а) Середній розмір частинок (при визначенні або за допомогою системи центрифугування з рентгенівським диском Brookhaven BI-XDCW) становить від 0,29 до 0,32 мікронів, з геометричним стандартним відхиленням менше 1,45.

б) 90 мас. % або більше частинок мають розмір (діаметр) частинок менше 0,5 мікронів.

с) 99 мас. % або більше частинок мають розмір (діаметр) частинок менше 1,5 мікронів.

Переважно, дисперсія, яка включає в себе частинки діоксиду титану, як наведено у способі даного винаходу, містить в собі частинки діоксиду титану, що відповідають цим двом або більше критеріям розміру; найбільш переважно, вона містить в собі частинки з вмістом діоксиду титану, що відповідають всім критеріям визначення розміру.

Як зазначено вище, перевагою даного винаходу є відсутність етапу сушіння, що може викликати злипання частинок діоксиду титану. Отже, зберігаються бажані характеристики розміру частинок. Таким чином, може застосовуватися кінцевий продукт з вмістом діоксиду титану для отримання пігментного продукту, такого як продукт з фарби або чорнила, що має відповідні характеристики, наприклад добра покривність та властивості блиску.

Спосіб за даним винаходом не включає в себе етап сушіння дисперсії на будь-якій стадії.

Таким чином, у одному варіанті здійснення даного винаходу, всі етапи способу за даним винаходом виконують при температурі, наближеній до кімнатної або при кімнатній температурі. Наприклад, всі етапи даного способу можуть виконуватися при температурі від 10 до 30 градусів Цельсія, зокрема від 15 до 25 градусів Цельсія, наприклад від 18 до 23 градусів Цельсія.

Продукт з вмістом діоксиду титану у вигляді концентрованої дисперсії покритих частинок (пігментного концентрату) може застосовуватися так, як зазвичай застосовується пігментний концентрат діоксиду титану.

У одному з варіантів здійснення даного винаходу, концентровану дисперсію покритих частинок пакують в контейнер на зберігання. Цей етап можна виконати після виконання етапу концентрації; етап сушіння не вимагається.

Отже, за даним винаходом пропонується упакований продукт, який включає в себе концентровану дисперсію покритих частинок діоксиду титану, які містяться у пакувальному контейнері.

Звісно, що пакувальний контейнер має бути відповідним для утримання дисперсії. Бажано, щоб він був водонепроникним.

Даний винахід також передбачає спосіб приготування упакованого продукту, який включає в себе концентровану дисперсію покритих частинок діоксиду титану, що міститься у пакувальному контейнері; даний спосіб включає в себе:

- виконання способу за першим аспектом (включаючи будь-який один або декілька етапів не обов'язкового характеру описаних вище); а потім

- вміщення концентрованої дисперсії покритих частинок діоксиду титану у пакувальний контейнер.

Таким чином, у даному винаході пропонується спосіб приготування упакованого продукту, який включає в себе концентровану дисперсію покритих частинок діоксиду титану, що міститься у пакувальному контейнері; даний спосіб включає в себе етапи:

- отримання дисперсії, що включає в себе частинки діоксиду титану, яка містить в собі від 50 г/л до 600 г/л  $\text{TiO}_2$ ;

а потім у будь-якому порядку,

- нанесення неорганічного покриття на частинки діоксиду титану з можливістю підтримання колоїдної стійкості під час етапу нанесення покриття;

- концентрація дисперсії шляхом піддавання дисперсії впливу поперечно-потокової фільтрації та продовження застосування поперечно-потокової фільтрації, доки дисперсія не набуде концентрованої форми з вмістом 800 г/л або більше  $\text{TiO}_2$ ;

для отримання продукту з вмістом діоксиду титану у вигляді концентрованої дисперсії покритих частинок;

а потім

- вміщення концентрованої дисперсії покритих частинок у пакувальний контейнер.

У іншому варіанті здійснення даного винаходу, концентрована дисперсія покритих частинок диспергується у розчиннику для отримання необхідного пігментного продукту. Цей етап може бути виконаний відразу після етапу концентрації; етап сушіння не вимагається.

Розчинник може бути будь-яким компонентом або комбінацією компонентів, в яких може

бути диспергований зернистий матеріал, та включає в себе, але не обмежується ними, смолу, носій, зв'язувальний компонент або їхню суміш.

Отже, у даному винаході пропонується пігментний продукт з вмістом зернистого матеріалу з покритим діоксидом титану, диспергованого у розчиннику.

5 Винахід також передбачає спосіб приготування пігментного продукту з вмістом зернистого матеріалу з покритим діоксидом титану, диспергованого у розчиннику, який включає в себе:

- виконання способу за першим аспектом (включаючи будь-який один або декілька етапів необов'язкового характеру описаних вище); та

- диспергування концентрованої дисперсії покритих частинок у розчиннику.

10 Таким чином, у даному винаході пропонується метод приготування пігментного продукту з вмістом зернистого матеріалу з покритим діоксидом титану, диспергованого у розчиннику, який включає в себе етапи:

- отримання дисперсії, яка включає в себе частинки діоксиду титану та містить в собі від 50 г/л до 600 г/л  $\text{TiO}_2$ ;

15 а потім, у будь-якому порядку,

- нанесення неорганічного покриття на частинки діоксиду титану з можливістю підтримання колоїдної стійкості під час етапу нанесення покриття;

20 - концентрація дисперсії шляхом піддавання дисперсії впливу поперечно-потокової фільтрації та продовження застосування поперечно-потокової фільтрації, доки дисперсія не набуде концентрованої форми з вмістом 800 г/л або більше  $\text{TiO}_2$ ;

для отримання продукту з вмістом діоксиду титану у вигляді концентрованої дисперсії покритих частинок; а потім

- диспергування концентрованої дисперсії покритих частинок у розчиннику для отримання пігментного продукту.

25 Зернистий матеріал діоксиду титану може бути присутній, наприклад, у пігментному продукті при концентрації приблизно від 1 % за об'ємом до приблизно 40 % за об'ємом (зокрема від 2 % до 35 % або від 5 % до 30 %), відносно загального об'єму пігментного продукту.

У одному варіанті здійснення даного винаходу, розчинник являє собою синтетичну або природну смолу. Смола може включати в себе, але не обмежуватися цим, поліолефінову смолу, полівінілхлоридну смолу, АБС-пластик, полістирольну смолу, метакрилову смолу, полікарбонатну смолу, поліетилентерефталатну смолу, поліамідну смолу, алкідну смолу, акрилову смолу, поліуретанову смолу, поліефірну смолу, меламінову смолу, фторполімерну або епоксидну смолу.

30 У іншому варіанті здійснення даного винаходу, розчинник є носієм. Носій може включати в себе, але не обмежуватися цим, водний розчинник. Наприклад, носій може бути водою або може по-суті складатися з води.

Проте, носій може необов'язково включати в себе неводний розчинник, наприклад, він може бути або може включати в себе органічний розчинник, такий як нафтовий дистилят, спирт, кетон, складний ефір, глікольєфір тощо.

40 Ще в іншому варіанті здійснення даного винаходу, розчинником є зв'язувальний компонент. Зв'язувальний компонент може бути зв'язувальним компонентом з силікату металу, наприклад зв'язувальний компонент з алюмосилікатом. Зв'язувальний компонент також може бути полімерним зв'язувальним компонентом, наприклад, зв'язувальним компонентом з акриловим полімером або співполімером.

45 Пігментний продукт може необов'язково включати в себе одну або декілька стандартних добавок. Добавки, придатні для застосування, включають, але не обмежуються ними, згущувачі, стабілізатори, емульгатори, текстуризатори, промотори адгезії, УФ-стабілізатори, матуючі речовини, диспергувальні речовини, протиспінювальні речовини, зволожувальні речовини, злиплі речовини, проміжні частинки та біоциди/фунгіциди.

50 Пігментний продукт з вмістом зернистого матеріалу може застосовуватися у будь-якому виді нанесення та може наноситися на одну або кілька поверхонь матеріалу або субстрат.

Наприклад, пігментний продукт може бути фарбою, лаком, чорнилом, пластиком, покриттям, гумою, або може застосовуватися у фарбі, лаку, чорнилі, пластику, покритті, гумі тощо.

55 Крім того, субстрати матеріалу та їхні поверхні, на які можуть бути нанесені пігментні продукти (будь-якими відомими засобами) по-суті не мають обмежень; вони включають в себе, але не обмежуються ними, поверхню будівель, автомобілів, водонапірної вежі, переносного контейнеру, дорожнього покриття, текстиль, повітряне судно, човен, корабель, інші види плавучих засобів, віконний профіль, облицювання, знак, меблі, огорожу, опалубку, та перила.

60 Пігментний продукт також може застосовуватися як самостійна композиція, з якої може бути виготовлений товар.

Далі винахід буде описаний у необмежений спосіб, з посиланнями на такі приклади.

Порівняльний приклад 1

Частинки рутильного діоксиду титану були вироблені у хлоридний спосіб. Ці частинки діоксиду титану згодом піддавалися подрібненню на млині тонкого помелу в лабораторних масштабах для досягнення цільового розподілу частинок за розміром.

Початкова дисперсія мала розмір частинок 0,31 мікронів, а геометричне стандартне відхилення 1,42. Концентрація  $\text{TiO}_2$  вихідного матеріалу становила 390 г/л.

Дисперсію потім концентрували шляхом поперечно-потокової фільтрації у лабораторних масштабах, застосовуючи ультрафільтраційний картридж з порожнистими волокнами (UFP-500-E-4MA GE Healthcare).

Визначали концентрацію pH,  $\text{TiO}_2$  та розподіл частинок за розміром. Останній визначали за допомогою способу ОГ (оптичної густини) як описано вище.

Після концентрації дисперсія мала такі властивості:

|                           | pH  | РЧ (ОГ)<br>мікрони | ГСВ (ОГ) | Концентрація $\text{TiO}_2$<br>г/л |
|---------------------------|-----|--------------------|----------|------------------------------------|
| Порівняльний<br>приклад 1 | 9,5 | 0,3                | 1,42     | 1300                               |

Порівняльний приклад 2

Частинки рутильного діоксиду титану були вироблені у хлоридний спосіб. Ці частинки діоксиду титану згодом піддавалися подрібненню на млині тонкого помелу в лабораторних масштабах для досягнення цільового розподілу частинок за розміром.

Початкова дисперсія мала розмір частинок 0,31 мікронів, а геометричне стандартне відхилення 1,42. Концентрація  $\text{TiO}_2$  вихідного матеріалу становила 350 г/л.

На ці частинки було нанесено 3 % покриття на основі двоокису кремнію (мас. рівень додавання  $\text{SiO}_2$  на частинках  $\text{TiO}_2$ ) у спосіб, описаний в Додатку 1. Вимірювали провідність наприкінці етапу покриття на рівні 8,4 мСм/см.

Дисперсію концентрували шляхом поперечно-потокової фільтрації у лабораторних масштабах, застосовуючи ультрафільтраційний картридж з порожнистими волокнами (UFP-500-E-4MA GE Healthcare).

Визначали концентрацію pH,  $\text{TiO}_2$  та розподіл частинок за розміром. Останній визначали за допомогою способу ОГ (оптичної густини) як описано вище.

Після концентрації дисперсія мала такі властивості:

|                           | pH   | РЧ (ОГ)<br>мікрони | ГСВ (ОГ) | Концентрація $\text{TiO}_2$ |
|---------------------------|------|--------------------|----------|-----------------------------|
| Порівняльний<br>приклад 2 | 10,0 | 0,48               | 1,67     | 900                         |

Можна побачити, що проблема Порівняльного Прикладу 2 полягає у збільшенні розміру частинок після нанесення покриття та концентрації. Вважається, що це виникло через флокуляцію.

Приклад 1

Частинки рутильного діоксиду титану були вироблені у хлоридний спосіб. Ці частинки діоксиду титану згодом піддавалися подрібненню на млині тонкого помелу в лабораторних масштабах для досягнення цільового розподілу частинок за розміром.

Початкова дисперсія мала розмір частинок 0,31 мікронів, а геометричне стандартне відхилення 1,42, визначене способом оптичної густини (ОГ), описаним вище.

Як вихідний матеріал для цього прикладу була застосована дисперсія даного розряду реактору тонкого помелу (взятого з виробничого потоку).

Концентрація  $\text{TiO}_2$  вихідного матеріалу становила 350 г/л.

pH цього матеріалу для подання покриття потім підвищився до 10 за допомогою додавання NaOH.

Провідність матеріалу з відрегульованим показником pH становила 3,97 мСм/см. Потім вона була знижена до 0,93 мСм/см за допомогою діалізації у поперечному потоці в лабораторних масштабах для підтримання колоїдної стійкості. Потім у спосіб, описаний у Додатку 1 було нанесено 1,5 % густого покриття на основі двоокису кремнію (мас. рівень додавання  $\text{SiO}_2$  на частинках  $\text{TiO}_2$ ).

Після нанесення покриття провідність була підвищена до 4,8 мСм/см. Потім провідність була

знижена за допомогою діяфільтрації у поперечному потоці до 0,5 мСм/см для підтримання колоїдної стійкості. Потім у спосіб, описаний у Додатку 1 було нанесено друге 1,5 % покриття на основі двоокису кремнію (мас. рівень додавання  $\text{SiO}_2$  на частинках  $\text{TiO}_2$ ).

Перед кожним нанесенням покриття та у різний час після нанесення покриття визначався розподіл частинок за розміром у спосіб ОГ (оптичної густини) як зазначено вище. Вимірювали також провідність у кожний відповідний період часу.

Розмір частинок та провідність, зафіксовані в рамках нанесення покриття, зазначені на Фігурі 1.

Можна побачити, що збільшення розміру частинок під час нанесення покриття, як видно у Порівняльному Прикладі 2, вдалося уникнути. Отже, шляхом підтримання колоїдної стійкості та утримання провідності дисперсії на рівні менше 5 мСм/см, проблеми флокуляції вдалося вирішити.

Знімки, отримані за допомогою електронного мікроскопу, показують кристали  $\text{TiO}_2$  до (Фігура 2) та після (Фігура 3) нанесення покриття на основі двоокису кремнію.

Потім дисперсію з вмістом покритих частинок промили до провідності на рівні 1 мСм/см, а потім концентрували до 1300 г/л за допомогою фільтрації у поперечному потоці.

Визначали концентрацію рН,  $\text{TiO}_2$  та розподіл частинок за розміром. Останній визначали за допомогою способу ОГ (оптичної густини) як описано вище.

Після концентрації дисперсія мала такі властивості:

20

|           | рН  | РЧ (ОГ)<br>мікрони | ГСВ (ОГ) | Концентрація $\text{TiO}_2$<br>г/л |
|-----------|-----|--------------------|----------|------------------------------------|
| Приклад 1 | 9,6 | 0,32               | 1,46     | 1300                               |

Частинки залишалися у вологому вигляді, тобто в дисперсії під час усіх етапів прикладу.

Таким чином, можна взяти до уваги, що шляхом підтримання колоїдної стійкості під час нанесення покриття, у цьому випадку, за допомогою забезпечення провідності дисперсії на рівні менше 5 мСм/см в процесі нанесення покриття, покриття на основі двоокису кремнію може бути нанесено, не викликаючи суттєвого збільшення розміру частинок. Потім може успішно відбутися концентрація частинок для утворення концентрованої дисперсії покритих частинок (пігментного концентрату), придатних для прямого використання за цільовим призначенням.

Приклад 2

Вихідний матеріал для цього прикладу був таким самим, як і матеріал, описаний у Прикладі 1. Концентрація  $\text{TiO}_2$  вихідного матеріалу становила 390 г/л.

Дисперсію промивали шляхом розбавлення на основі Axium 250 L "дослідна установка з ультрафільтрації" за допомогою трубчастих мембран "Koch SUPER-COR" площею 6,6 м<sup>2</sup>. Завдяки цьому промиванню, провідність дисперсії знизилась з 3,5 мСм/см до 1 мСм/см, для підтримання колоїдної стійкості.

Потім концентрацію  $\text{TiO}_2$  у промитій дисперсії відрегулювали до 350 г/л шляхом розбавлення.

Потім на частинки було нанесено покриття. В зв'язку з цим, рН дисперсії був відрегульований до 10 та його температура підвищилась до 90 °С. До дисперсії додавали силікат натрію на 45 хвилин, який перемішували протягом 30 хвилин. Рівень додавання  $\text{SiO}_2$  становив 1,5 % мас. на  $\text{TiO}_2$ . За допомогою додавання сірчаної кислоти рН дисперсії знизився з 10 до 8 протягом 90 хвилин. Потім дисперсія була охолоджена до кімнатної температури.

Після нанесення покриття дисперсію промили для забезпечення провідності на рівні 1 мСм/см.

Потім дисперсію концентрували до 1000 г/л за допомогою мембрани "Koch SUPER-COR".

Додатковий етап концентрації: Частина концентрату була додатково концентрована до 1800 г/л за допомогою трубчастих мембран "Koch ABCOR-FEG" площею мембрани 1,4 м<sup>2</sup>.

Вимірювання розподілу частинок за розміром здійснювалося за допомогою системи центрифугування з рентгенівським диском Brookhaven BI-XDCW (XDC) та у спосіб ОГ (оптичної густини) як описано вище.

Після концентрації дисперсія мала такі властивості (на обидва концентрати):

|           | РЧ (XDC)<br>мікрони | ГСВ (XDC) | РЧ (ОГ)<br>мікрони | ГСВ (ОГ) |
|-----------|---------------------|-----------|--------------------|----------|
| Приклад 2 | 0,31                | 1,4       | 0,31               | 1,47     |

Частинки залишалися у вологому вигляді, тобто в дисперсії під час усіх етапів прикладу.



Таким чином, можна взяти до уваги, що шляхом підтримання колоїдної стійкості під час нанесення покриття, у цьому випадку, за допомогою забезпечення провідності дисперсії на рівні менше 5 мСм/см в процесі нанесення покриття, покриття на основі двоокису кремнію може бути нанесено, не викликаючи суттєвого збільшення розміру частинок. Потім може успішно відбутися концентрація частинок для утворення концентрованої дисперсії покритих частинок (пігментного концентрату), придатних для прямого використання за цільовим призначенням.

Порівняльний приклад 3

Вихідний матеріал для цього прикладу був таким самим, як і матеріал, описаний у Прикладі 1. Концентрація  $\text{TiO}_2$  вихідного матеріалу становила 390 г/л.

Дисперсію промивали шляхом розбавлення на основі Axiom 250 L "дослідна установка з ультрафільтрації" за допомогою трубчастих мембран "Koch SUPER-COR" площею 6,6 м<sup>2</sup>. Завдяки цьому промиванню, провідність дисперсії знизилась з 3,5 мСм/см до 1 мСм/см, для підтримання колоїдної стійкості.

Потім концентрацію  $\text{TiO}_2$  у промитій дисперсії відрегулювали до 350 г/л шляхом розбавлення. Потім на частинки було нанесено покриття. В зв'язку з цим, рН дисперсії був відрегульований до 10 та його температура підвищилась до 90 °С. До дисперсії додавали силікат натрію на 45 хвилин, який перемішували протягом 30 хвилин. Рівень додавання  $\text{SiO}_2$  становив 1,5 % мас. на  $\text{TiO}_2$ . За допомогою додавання сірчаної кислоти рН дисперсії знизився з 10 до 8 протягом 90 хвилин. Потім дисперсія була охолоджена до кімнатної температури.

Після нанесення покриття дисперсію промили для забезпечення провідності на рівні 1 мСм/см.

Потім дисперсію концентрували до 1000г/л за допомогою мембрани "Koch SUPER-COR".

Іншими словами, застосовувався той самий спосіб як і у Прикладі 2 для отримання дисперсії покритих частинок, де дисперсію концентрували до 1000г/л.

Потім здійснювалося сухе розпилення концентрованої дисперсії, після чого вона піддавалася мікронізаційному обробленню за допомогою струминного млина з дворідинними форсунками.

Вимірювання розподілу частинок за розміром здійснювалося за допомогою системи центрифугування з рентгенівським диском Brookhaven BI-XDCW (XDC) та у спосіб ОГ (оптичної густини) як описано вище.

Після сухого розпилення та мікронізації дисперсія мала такі властивості:

Таким чином, можна побачити, що додаткові етапи сухого розпилення та мікронізації, які є стандартними в поточних процесах, не вимагаються. На подив, спосіб даного винаходу надає бажані властивості щодо розміру покритих частинок без необхідності сушіння та мікронізації таких частинок.

Отже, спосіб за даним винаходом дає можливість отримання концентрату, який може застосовуватися за цільовим призначенням без виконання етапу сушіння.

|                      | РЧ (XDC) | ГСВ (XDC) | РЧ (ОГ) | ГСВ (ОГ) |
|----------------------|----------|-----------|---------|----------|
| Порівняльний приклад | 0,33     | 1,35      | 0,33    | 1,44     |

Приклад 3: Випробування нанесення

Концентрати, отримані у Прикладі 1 та Прикладі 2, а також Порівняльних Прикладах 1 та 2, разом з мікронізованим пігментом, отриманим у Порівняльному Прикладі 3 були перетворені на фарбу за допомогою зміненої рецептури, зазначеної у Додатку 2.

Фарбу наносили на металеві пластини та здійснювали її прискорене вивітрювання.

Оцінка фотокаталітичної активності проводилася шляхом вимірювання коефіцієнту довговічності, описаного у Додатку 3.

Коефіцієнти довговічності фарби є такими:

| Фарба, виготовлена з частинок з: | Коефіцієнт довговічності |
|----------------------------------|--------------------------|
| Порівняльний приклад 1           | 3,06                     |
| Порівняльний приклад 2           | 1,47                     |
| Приклад 1                        | 0,91                     |
| Приклад 2                        | 1,1                      |
| Порівняльний приклад 3           | 1,49                     |

Як точка відліку, вимірювання коефіцієнту довговічності комерційних довговічних пігментів здійснювалося за допомогою такого випробування. Середній коефіцієнт довговічності цих трьох комерційних пігментів у цьому випробуванні становив 0,86.

Таким чином, можна врахувати, що фарба, виготовлена з концентратів покритих частинок за даним винаходом мала комерційно прийнятний коефіцієнт довговічності.

Зразок дисперсії, який ніколи не піддавався сушінню, у Прикладі 2 за даним винаходом має нижчий коефіцієнт довговічності, ніж висušений та мікронізований зразок, зазначений у Порівняльному Прикладі 3, де вказано, що етап сушіння у приготуванні пігменту не є критично важливим для здатності покриття на основі двоокису кремнію до зниження фотокаталітичної активності. Таким чином, у даному винаході пропонується спосіб, який дозволяє виготовлення корисних продуктів без етапів сушіння, тим самим знижуючи потреби в енергії та витрати і підвищуючи ефективність процесу. Частинки можуть залишатися у вологому вигляді, тобто у дисперсії, під час усіх етапів.

Зразок з товстішим покриттям, вироблений за даним винаходом, що зазначений у Прикладі 1, мав кращий коефіцієнт довговічності, ніж зразок, зазначений у Порівняльному Прикладі 2 (що мав подібний рівень покриття до Прикладу 1, але не мав змогу контролювати колоїдну стійкість під час нанесення покриття).

Всі покриті продукти мають нижчий коефіцієнт довговічності, ніж непокритий пігмент, зазначений у Порівняльному Прикладі 1.

Додаток 1 – Спосіб нанесення густого покриття на основі двоокису кремнію

|   | г/л TiO <sub>2</sub>             | Температура °C |                     |                         |
|---|----------------------------------|----------------|---------------------|-------------------------|
|   | 350                              | 90             |                     |                         |
| Інструкція                                | Реагент                          |                | Час додавання (хв.) | Час перемішування (хв.) |
|   |                                  |                |                     |                         |
| ADD x % SiO <sub>2</sub>                  | Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> |                | 45                  | 30                      |
|   |                                  |                |                     |                         |
| ADD H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH 7,5 | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>   |                | 60                  | 30                      |

Додаток 2 - Склад для приготування фарби

Густотерта фарба

Розчин Disperx® N40 від BASF (який зараз продається під назвою Disperx® AA 4140) є диспергувальним засобом для систем покриття на водній основі та придатним зокрема для дисперсії неорганічних пігментів. Це розчин натрієвої солі акрилового полімеру у воді.

26 г цього диспергувального засобу додавали до 300 г пігментної дисперсії при концентрації 880 г/л. Перемішували його впродовж 5 хвилин, а потім клали на струшувач. Далі його залишили на наступне нічне перемішування. Потім додавали 223 г цієї дисперсії до відповідного кульового млину з нержавіючої сталі.

Дисперсію перемішували протягом 10 хвилин за допомогою апарату для розчинення Dispermat® (апарат для розчинення високов'язких продуктів, що диспергує пігмент у склад фарби, виготовленої VMA-GETZMANN) при 2500 об./хв. із застосуванням імпульсу.

Потім додавались такі компоненти з подальшим безперервним перемішуванням при 1200 об./хв.:

- Тектамер 38AD (Актицид BX(N)) 0,5 г

(біоцид з вмістом 1,2-дибром-2,4-диціанобутан, доступні в Lanxess Corporation)

Foamaster NXZ 0,5 г

(рідкий протиспінювач для емульсійних фарб, на основі стирол-бутадієну, акрилової смоли, полівініл хлориду та його співполімерів, етиленвінілацетату, вініліденхлориду та водорозчинних алкідних смол, доступних у BASF)

Бензоат натрію 0,5 г

Бутилцелозольвацетат 3,5 г

(важколеткий складний розчинник з високою температурою кипіння, доступний у Дау)

Етиленгліколь 3,5 г

Потім підвищилась швидкість до 2 тисяч об./хв. та повільно, приблизно протягом 1 хвилини додавали 1,2 г згущувача J75C MS (гідроксипропіл метилцелюлоза, що диспергується у холодній воді, доступна у Дау).

Потім впродовж 10 хвилин підвищилась швидкість до 2,5 тисяч об./хв., забезпечуючи розчинення всієї метилцелюлози.

Потім додавали аміак (28 %) для забезпечення pH >9.

Потім впродовж 15 хвилин підвищилась швидкість до 3,5 тисяч об./хв. (стадія дисперсії).

5 Готова фарба

180 г густотертої фарби помістили у 500 мл лаковану жерстяну банку та перемішували при 750 об./хв. за допомогою імелера 50 мм.

Додавали 208 г Primal EP2596 (зв'язувальної речовини на основі акрилової емульсії, призначеної для дуже стійких напівглянцевого та глянцевого фарб зовнішнього застосування, з тиксотропною здатністю, що доступна у Дау).

Його перемішували впродовж 5 хвилин, а потім клали на струшувач. Далі його залишили на наступне нічне перемішування.

Таким чином, отриману фарбу нанесли на металевий субстрат.

Додаток 3 – Вимірювання коефіцієнту довговічності

15 Коефіцієнт довговічності був підрахований на основі даних щодо втрати маси на фарбованих металевих пластинах, які залишили на 3000 годин на приладі для випробування покриття металів на атмосферостійкість Atlas Ci65a Xenon Arc Weather-Ometer. Втрата маси була зафіксована протягом 250 годин.

20 Коефіцієнт довговічності (КД) підраховується на основі даних щодо втрати маси (мл), виражений у г, відносно тестового пігменту. Це визначається відносно первинного еталону (з відомим КД), за допомогою такого рівняння:

КД (тест) = мл (тест) x КД (еталон) / мл (еталон)

Отже, чим вище значення коефіцієнту довговічності, тим більша втрата маси фарби і, таким чином, тим фотохімічно активніший пігмент. Фарби або чорнила, які мають добру стійкість, матимуть нижчий коефіцієнт довговічності.

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб приготування продукту з вмістом діоксиду титану, який включає в себе етапи:

30 - отримання дисперсії, що включає в себе частинки діоксиду титану, яка містить від 50 г/л до 600 г/л  $\text{TiO}_2$ ;

а потім у будь-якому порядку,

35 - нанесення неорганічного покриття, яке являє собою неорганічний оксид або гідрооксид, на частинки діоксиду титану з можливістю підтримання колоїдної стійкості до і/або під час етапу нанесення покриття;

- концентрація дисперсії шляхом піддавання дисперсії впливу поперечно-поточної фільтрації та продовження застосування поперечно-поточної фільтрації, доки дисперсія не набуде концентрованої форми з вмістом 800 г/л або більше  $\text{TiO}_2$ ;

40 для отримання продукту з вмістом діоксиду титану у вигляді концентрованої дисперсії покритих частинок;

де покриття наноситься з можливістю підтримання колоїдної стійкості частинок діоксиду титану всередині дисперсії шляхом здійснення контролю одного або декількох наступних факторів:

(а) зниження концентрації електроліту у дисперсії до або під час етапу нанесення покриття;

(b) зниження рівня розчинної солі, яка додається під час етапу нанесення покриття;

45 (c) додавання стеричного стабілізатора до або під час етапу нанесення покриття;

(d) регулювання pH дисперсії на певній відстані від ізоелектричної точки діоксиду титану до або під час етапу нанесення покриття;

(e) регулювання ізоелектричної точки діоксиду титану на певній відстані від pH дисперсії шляхом додавання диспергуючої речовини до або під час етапу нанесення покриття.

50 2. Спосіб приготування упакованого продукту, який включає в себе зернистий матеріал з вмістом діоксиду титану, що міститься у пакувальному контейнері, який включає в себе етапи:

- отримання дисперсії, що включає в себе частинки діоксиду титану, де дисперсія містить від 50 г/л до 600 г/л  $\text{TiO}_2$ ;

а потім у будь-якому порядку,

55 - нанесення неорганічного покриття, яке являє собою неорганічний оксид або гідрооксид, на частинки діоксиду титану з можливістю підтримання колоїдної стійкості до і/або під час етапу нанесення покриття;

60 - концентрація дисперсії шляхом піддавання дисперсії впливу поперечно-поточної фільтрації та продовження застосування поперечно-поточної фільтрації, доки дисперсія не набуде концентрованої форми з вмістом 800 г/л або більше  $\text{TiO}_2$ ;

для отримання продукту з вмістом діоксиду титану у вигляді концентрованої дисперсії покритих частинок;

а потім

- вміщення концентрованої дисперсії покритих частинок у пакувальний контейнер;

5 де покриття наноситься з можливістю підтримання колоїдної стійкості частинок діоксиду титану всередині дисперсії шляхом здійснення контролю одного або декількох наступних факторів:

(а) зниження концентрації електроліту у дисперсії до або під час етапу нанесення покриття;

(b) зниження рівня розчинної солі, яка додається під час етапу нанесення покриття;

(с) додавання стеричного стабілізатора до або під час етапу нанесення покриття;

10 (d) регулювання рН дисперсії на певній відстані від ізоелектричної точки діоксиду титану до або під час етапу нанесення покриття;

(е) регулювання ізоелектричної точки діоксиду титану на певній відстані від рН дисперсії шляхом додавання диспергувальної речовини до або під час етапу нанесення покриття.

15 3. Спосіб за пунктом 2, де продукт з вмістом діоксиду титану не піддають сушінню до етапу вміщення продукту з вмістом діоксиду титану у пакувальний контейнер.

4. Спосіб приготування пігментного продукту з вмістом зернистого матеріалу з діоксиду титану, диспергованого у розчиннику, який включає в себе етапи:

- отримання дисперсії, яка включає в себе частинки діоксиду титану та містить від 50 г/л до 600 г/л  $\text{TiO}_2$ ;

20 а потім у будь-якому порядку,

- нанесення неорганічного покриття, яке являє собою неорганічний оксид або гідрооксид, на частинки діоксиду титану з можливістю підтримання колоїдної стійкості до і/або під час етапу нанесення покриття;

25 - концентрація дисперсії шляхом піддавання дисперсії впливу поперечно-потокової фільтрації та продовження застосування поперечно-потокової фільтрації, доки дисперсія не набуде концентрованої форми з вмістом 800 г/л або більше  $\text{TiO}_2$ ;

для отримання продукту з вмістом діоксиду титану у вигляді концентрованої дисперсії покритих частинок;

а потім

30 - диспергування концентрованої дисперсії покритих частинок у розчиннику для отримання пігментного продукту;

де покриття наноситься з можливістю підтримання колоїдної стійкості частинок діоксиду титану всередині дисперсії шляхом здійснення контролю одного або декількох наступних факторів:

(а) зниження концентрації електроліту у дисперсії до або під час етапу нанесення покриття;

35 (b) зниження рівня розчинної солі, яка додається під час етапу нанесення покриття;

(с) додавання стеричного стабілізатора до або під час етапу нанесення покриття;

(d) регулювання рН дисперсії на певній відстані від ізоелектричної точки діоксиду титану до або під час етапу нанесення покриття;

40 (е) регулювання ізоелектричної точки діоксиду титану на певній відстані від рН дисперсії шляхом додавання диспергувальної речовини до або під час етапу нанесення покриття.

5. Спосіб за пунктом 4, де продукт з вмістом діоксиду титану не піддають сушінню до етапу диспергування продукту з вмістом діоксиду титану у розчиннику.

45 6. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-5, де неорганічне покриття наноситься з допомогою покривної речовини, яка вибрана з  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , силікату натрію, силікату калію, алюмінату натрію, хлориду алюмінію, сульфату алюмінію, кремнієвої кислоти або їхніх сумішей.

7. Спосіб за пунктом 6, де покривна речовина вибрана з  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , силікату натрію, силікату калію, алюмінату натрію, кремнієвої кислоти та їхніх сумішей.

8. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-7, де покриття є густим покриттям на основі двоокису кремнію або включає в себе густе покриття на основі двоокису кремнію.

50 9. Спосіб за будь-яким із пунктів 1-8, де здійснюється контроль щонайменше одного з факторів (а)-(с).

10. Спосіб за пунктом 9, де здійснюється контроль щонайменше фактора (а).

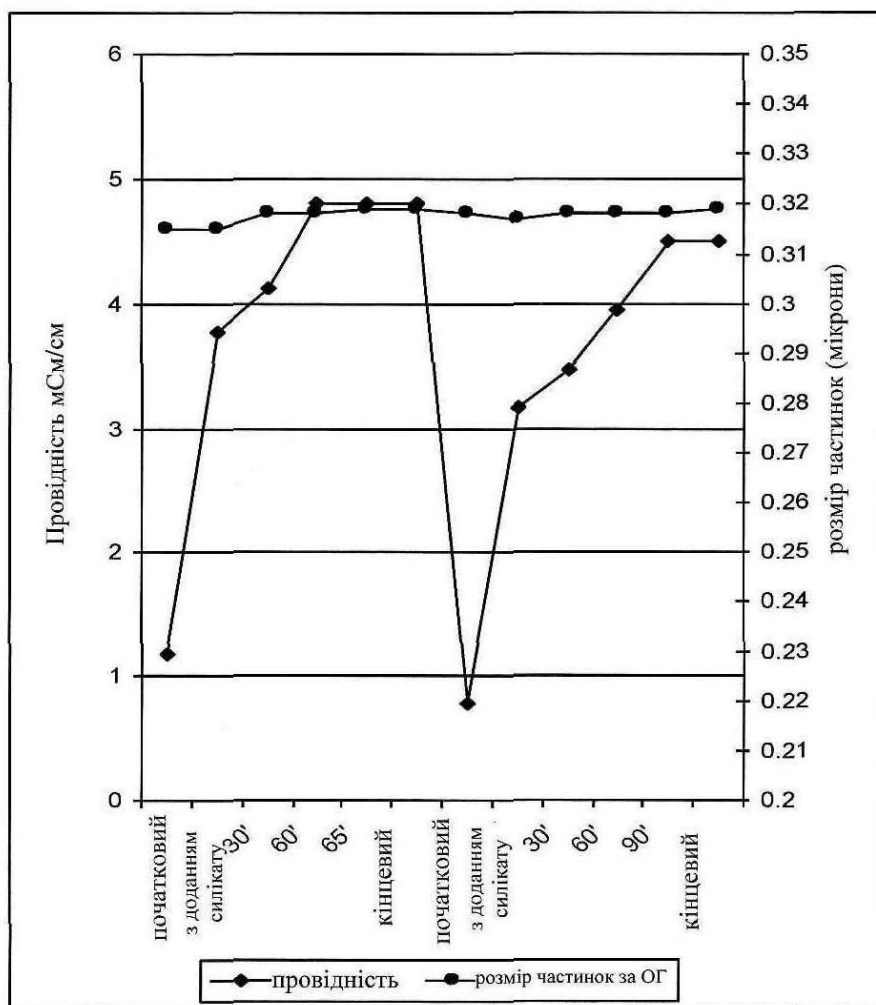
11. Спосіб за пунктом 10, де концентрація електроліту у дисперсії знижується до і/або під час етапу нанесення покриття шляхом діалізації.

55 12. Спосіб за пунктом 10 або пунктом 11, де провідність дисперсії зменшується до рівня 5 мСм/см або менше до етапу нанесення покриття, де необов'язково провідність дисперсії підтримується на рівні 5 мСм/см або менше під час етапу нанесення покриття.

13. Спосіб за пунктом 12, де провідність дисперсії зменшується до рівня 3 мСм/см або менше до етапу нанесення покриття, де необов'язково провідність дисперсії підтримується на рівні 5 мСм/см або менше під час етапу нанесення покриття.

60

14. Спосіб за будь-яким з пунктів 9-13, де концентрація електроліту у дисперсії знижується до того, як починається етап нанесення покриття.
15. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-8, де після виконання етапу концентрації дисперсія містить  $\text{TiO}_2$  в кількості від 1000 г/л до 3000 г/л.
- 5 16. Спосіб за пунктом 15, де після виконання етапу концентрації дисперсія містить  $\text{TiO}_2$  в кількості від 1250 г/л до 2000 г/л.



Фіг. 1

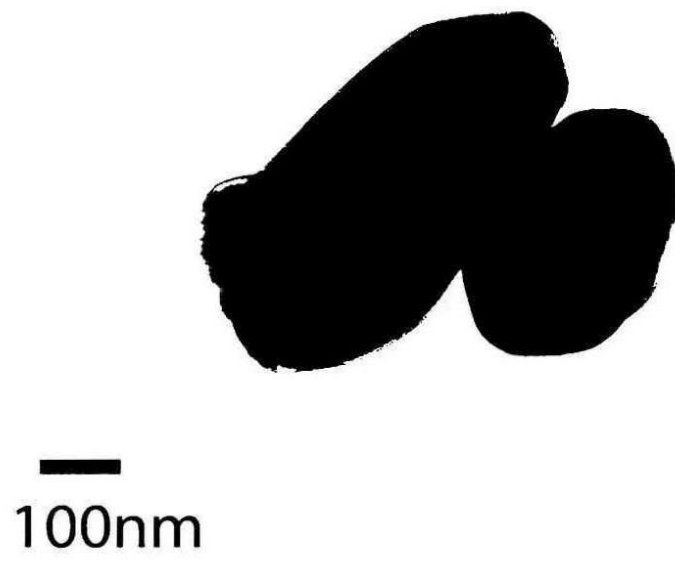


Fig. 2

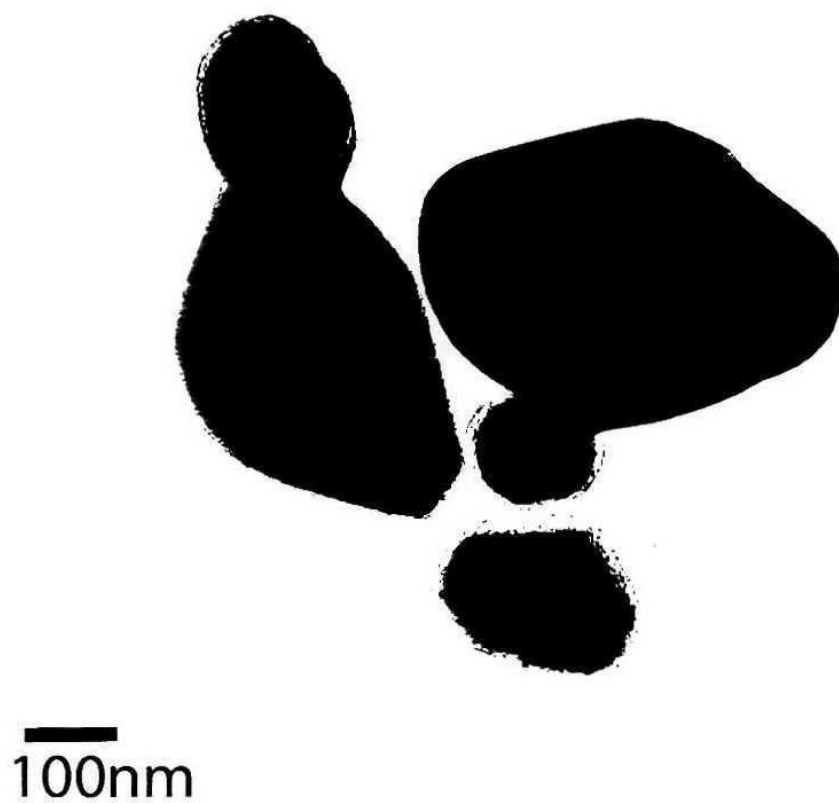


Fig. 3