



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **122057** (13) **C2**
(51) МПК
C09C 1/36 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2016 13090	(72) Винахідник(и): Едвардс Джон Л. (GB), Такер Бенджамін Д. (GB), Браун Ендрю І. (GB), Гібонс Лінда (GB)
(22) Дата подання заявки: 21.05.2015	(73) Власник(и): ХАНТСМЕН ПіЕндЕй ЮКей ЛІМІТЕД, Titanium House, Hanzard Drive, Wynyard Park, Stockton-on-Tees, Durham TS22 5FD, United Kingdom (GB)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 11.09.2020	(74) Представник: Бочаров Максим Анатолійович, реєстр. №367
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 1409208.4	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: US 2010/105817 A1 US 4 061 503 A EP 1 630 209 A1 GB 2 473 712 A
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 23.05.2014	
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: GB	
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.04.2017, Бюл.№ 8	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 10.09.2020, Бюл.№ 17	
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/GB2015/051504, 21.05.2015	

(54) ДІОКСИД ТИТАНУ**(57) Реферат:**

Винахід передбачає спосіб для приготування сухого продукту з діоксиду титану, який включає стадії, на яких:

забезпечують дисперсію, що містить частинки діоксиду титану;

оброблюють частинки діоксиду титану силаном за формулою (I):

$R^{II}(ORI)_aORSiX_3, (I)$

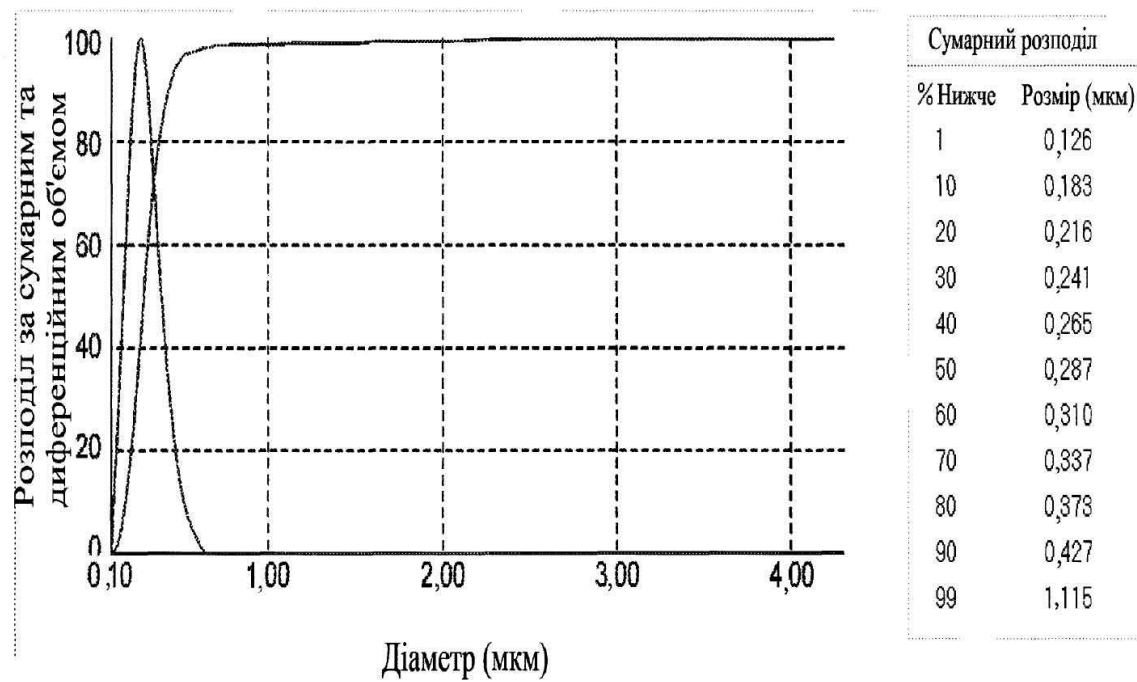
де

R є двовалентною C₁₋₂₄ органічною групою, яка зв'язана вуглецем з атомом кремнію, R^I є C₂-алкіленовою групою,

R^{II} є воднем, C₁₋₁₆алкільною групою, C₂₋₁₆алкілефірною групою або C₂₋₁₂ацилосигрупою,

X є гідролізувальною групою, і a є числом, що має значення від 3 до 150; та після чого сушать дисперсію для забезпечення сухого продукту з діоксиду титану. При необхідності сухий продукт з діоксиду титану може диспергуватися всередині носія.

UA 122057 C2



Фиг. 4

Галузь винаходу

Даний винахід належить до способу для виробництва пігментного продукту з діоксиду титану. Зокрема, спосіб включає виробництво пігментного продукту з діоксиду титану, який містить пігментні частинки з діоксиду титану, які є прийнятними для використання у виробництві фарб або типографічних фарб, які мають хороші властивості блиску. Спосіб за винаходом передбачає такий продукт, що буде вироблятися без потреби у стадії тонкого подрібнення і, тому спосіб є більш енергетично та економічно ефективним.

Рівень техніки винаходу

Зазвичай у комерційній діяльності діоксид титану (TiO_2) розглядається як основний білий пігмент. Він має виключно високий коефіцієнт заломлення, ледве помітний колір, а також він інертний. Зазвичай діоксид титану присутній на ринку в одному з двох переважних поліморфних форм, анатазу або рутилу; для більшості комерційних застосувань він є бажаним у формі рутилу. Діоксид титану добре відомий як корисний елемент як агент, що заплямовує, у фарбах, папері, пластмасах, кераміці, типографічних фарбах тощо. Зазвичай діоксид титану, що продається на комерційній основі, має середній розмір частинок від 150 нм до 350 нм.

Існують два основні процеси для виробництва пігментної сировини з діоксиду титану: процес сульфатування та процес хлорування.

Процес сульфатування оснований на гідролізі ільменіту або шлаку діоксиду титану в концентрованій сірчаній кислоті. Після видалення заліза у вигляді сульфату заліза, розчин нагрівають та розбавляють водою. Титан гідролізується, утворюючи осад титанового оксисульфату, який в подальшому обробляють для одержання пігменту TiO_2 .

Процес хлорування базується на хлоруванні деревного вугілля з низьким вмістом заліза, титанвмісної руди або проміжного продукту для утворення TiCl_4 , з подальшим газофазним окисленням TiCl_4 .

Діоксид титану може флокулюватися і/або випадає в осад з діоксиду титану, що містить дисперсію шляхом рН регулювання дисперсії.

Процес остаточної обробки діоксиду титану, одержаного будь-яким відомим способом, може включати одне або більше з: сухого подрібнення, вологого подрібнення, класифікації, фільтрування, промивання, сушіння, тонкого подрібнення парою та пакування.

Загалом, в промисловому процесі дисперсія діоксиду титану завжди буде подрібнюватися та тонко подрібнюватися для досягнення необхідного розподілу частинок за розміром.

При необхідності може бути передбачена стадія поверхневої обробки. Загалом стадія поверхневої обробки включає осадження глинозему, кремнезему, діоксиду цирконію і/або інших оксидів металів, на поверхню діоксиду титану. Метою цієї обробки покриттям є забезпечення фотостабільності, терміну придатності, дисперсності і/або сипкості. Ця стадія проходить після стадії вологого подрібнення та перед стадією сушіння.

Переважає у рівні техніки, як правило, є кінцева обробка, що включає: подрібнення, з наступною будь-якою необхідною стадією поверхневої обробки, наприклад, покриття оксидом металу; з наступним фільтруванням і/або промиванням; з наступним сушінням; та потім з наступним тонким подрібненням, з одержанням кінцевого продукту білого пігменту з діоксиду титану, що має бажаний розподіл частинок за розміром.

Стадії обробки та сушіння продукту можуть призвести до з'єднання частинок, а стадія тонкого подрібнення забезпечує, які частинки у висушеному та обробленому продукті сепаруються так, що відновлюється бажаний розподіл частинок за розміром.

Зазвичай, діоксид титану завжди тонко подрібнюють, для того щоб виробити бажаний розподіл частинок за розміром придатний для застосування як білого пігменту у фарбах, типографічних фарбах або подібного, де в процесі виробництва фарби або типографічної фарби є низькою механічна енергія.

Розподіл частинок за розміром у фарбі або іншому пігментвмісному продукті визначає покривну властивість, що досягається за рахунок пігментвмісного продукту.

Для більшості фарб середній розмір частинок (при визначенні з використанням Х-променевої тарілчастої відцентрової системи Брукхевен BI-XDCW) повинні лежати у діапазоні від 0,29 до 0,32 мкм, з геометричним стандартним відхиленням нижчим, ніж 1,45. Для фахівця в даній галузі техніки повинно бути зрозуміло, що розподіл частинок за розміром моделюється як логарифмічний нормальний розподіл.

Вимірювання розподілу частинок за розміром з використанням Х-променевої тарілчастої відцентрової системи Брукхевен BI-XDCW (XDC), може бути визначено наступним чином: висушений матеріал TiO_2 (0,92 г) змішують з 1/16 % розчином силікату натрію (16,80 г) та деонізованою водою (5,28 г) у чаші млина Бош для одержання розбавленої суспензії ~ 4 % твердих компонентів. Значення рН доводять до між 10 та 10,5 двома краплями розчину

гідроксиду натрію (2 %). Після чого зразки енергійно подрібнюють протягом 10 хвилин з використанням високошвидкісної мішалки Бош. Цей спосіб призначений характеризувати механічну енергією, що використовують у виробництві більшості фарб та типографічних фарб.

Також не виключно бути бажаним, щоб розподіл частинок за розміром не мав довгий "хвіст", іншими словами, щоб була відсутня значна кількість частинок великого розміру. Наприклад, зазвичай бажано, щоб 90 мас. % або більше частинок повинно мати розмір частинок нижче, ніж 0,5 мкм. Висока концентрація частинок вище 0,5 мкм матиме негативний вплив на блиск фарби або типографічної фарби. Розмір діаметру частинок може бути визначений з використанням Х-променевого осадження. В ідеалі це також випадок, коли 99 мас. % або більше частинок мають розмір діаметру частинок (при вимірюванні з використанням Х-променевого осадження), які є нижчі ніж 1,5 мкм.

Як описано вище, стадії оброблення та сушіння продукту можуть приводити до з'єднання частинок, це означає, що, як правило, подрібнення у киплячому шарі (тонке подрібнення) потрібно у традиційному шляху виробництва пігменту діоксиду титану, для того щоб повернути частинки до бажаного розміру. В іншому випадку, коли в подальшому кінцевий продукт диспергують (наприклад, шляхом високошвидкісної дисперсії) у носії, наприклад, для утворення фарби або типографічної фарби, одержаний в результаті продукт, який містить частинки діоксиду титану, не матиме потрібного розподілу за розміром, але замість цього матиме занадто високий рівень крупних частинок.

Подрібнення у киплячому шарі виконують у струменевому млині (або млині для тонкого подрібнення). Більшість струменевих млинів є змінними, основуючись на конфігурації дископодібної подрібнювальної камери, оточеною двома, загалом паралельними, кільцевими пластинами, які задають розташовані вздовж осі стінки, та кільцевий обід, який задає периферійну стінку, з осьовою довжиною або висотою камери, по суті, меншою, ніж діаметр. По колу млина розмішені кілька рівномірно розташованих форсунок для інжекції шліфувальної рідини, яка забезпечує додаткову енергію для тонкого подрібнення, разом з однією або більше подавальних насадок для подання матеріалу у вигляді частинок, що будуть тонкого подрібнені. Форсунки орієнтовані таким чином, що шліфувальна рідина та матеріал у вигляді частинок тангенційно інжектуються до окружності меншої, ніж окружність камери. Порція матеріалу до подрібнювальної камери може вводиться або через боковий отвір, який проходить по дотичній до камери помелу, або під кутом до верхньої частини, як правило під кутом 30°, до площини подрібнювальної камери. Загалом бічні подавальні елементи млину для тонкого подрібнення виробляють кращу подрібнену дисперсію, в той час, як верхні подавальні елементи млину для тонкого подрібнення можуть виробляти більші швидкості.

Всередині подрібнювальної камери утворюється вихор за рахунок введення шліфувальної рідини, такої як стиснутий газ, через завантажувальний отвір або через розпилювальні насадки, розміщені у кільцеподібній формі навколо периферії подрібнювальної камери. Шліфувальна рідина (стиснутий газ, наприклад повітря, пара, азот тощо), що тангенційно подається через периферію камери, утворює високошвидкісний вихор, що переміщається всередині подрібнювальної камери. Високошвидкісний вихор піднімає матеріал у вигляді частинок, що призводить до високошвидкісного зіткнень частинок з частинками, а також зіткнень з внутрішньої частиною стінок подрібнювальної камери. Як правило перегріта пара є шліфувальною рідиною при тонкому подрібненні діоксиду титану.

Очевидно, що більш важкі частинки мають більш тривалий час перебування всередині вихру. Більш легкі частинки рухаються з газовим вихром доти, доки не буде досягнутий випускний трубопровід. Як правило, струменеві млини здатні виробляти дрібні (нижче ніж 10 мкм у діаметрі) та наддрібні (нижче ніж 5 мкм у діаметрі) частинки. Однак, під час подрібнення, при потраплянні у продукт ще можуть бути знайдені неприйнятні частинки з великим розміром.

Звичайно, при виробництві білого пігменту, існує особлива необхідність зменшити кількість крупного матеріалу, що передчасно проходить у кінцевий пігментний продукт. Таким чином, як правило інтенсивність подрібнення під час тонкого подрібнення підвищують в порівнянні з тим, коли тонко подрібнюють інші продукти. З точки зору використання текучого середовища це є наслідком більш високих витрат та зниження потужності на млині.

Крім того, з такими процесами, кількість крупного матеріалу може бути зменшена, але це може негативно впливати на властивості пігменту.

Це є особливим значенням, при якому традиційний процес обробки пігменту є дуже енергоємним процесом. Як правило, найбільш енергоємними витратними операціями у обробці є сушіння продукту з використання перегрітої пари при подрібненні у киплячому шарі.

Однак, ця стадія тонкого подрібнення не може бути просто вилученою. Зазвичай пігмент з діоксиду титану одержують, але без використання стадії подрібнення у киплячому шарі буде

вироблятися продукт, який буде непридатним для виробництва фарб або типографічних фарб. Зокрема, продукт не буде задовольняти вимогам таких продуктів з точки зору властивостей блиску. Це пов'язано з тим, що розподіл частинок за розміром буде занадто широким, включаючи довгі "хвости" крупних частинок.

У US 4 061 503 описується обробка частинок діоксиду титану сполукою поліефірного замісного кремнію як спосіб підвищення їх дисперсності у пігментовані і/або насичені фарби або пластмаси, та у композитних металопластикових композиціях. Дисперсійна прискорювальна сполука має від двох до трьох зв'язаних з кремнієм гідролізуємих груп та органічну групу, яка містить поліалкіленоксидну групу. Ця сполука може бути додана безпосередньо до пластмас, смол або інших носіїв, що містять діоксид титану.

US 6 972 301 B2 належить до виробництва органічно модифікованих оксидів металів та продуктів з них. Водну дисперсію оксиду металу, який може бути пептизований в присутності кислоти, змішують з водною дисперсією органічного силану, який має формулу R_ySiX_{4-y} , де R є органічним фрагментом, X є фрагментом, який виробляє аніон кислоти в присутності води та є від 1 до 3. Потім суміш водної дисперсії та органічного силану термічно стариться для виробництва колоїдної солі оксиду металу.

US 7 381 251 B2 описує дисперсії мінеральних частинок стабілізованих полі(оксіалкін) фосфонатом. При цьому, забезпечується рідка композиція, яка містить суміш з: (1) води і/або полярного розчинника; (2) колоїдної дисперсії мінеральних частинок; та (3) фосфонату завершеного полі(оксіалкін) полімеру.

Суть винаходу

В одному аспекті даний винахід передбачає спосіб для приготування сухого продукту з діоксиду титану, який включає стадії, на яких:

- забезпечують дисперсію, що містить частинки діоксиду титану;
- обробляють частинки діоксиду титану силаном за формулою (I):



де R є двовалентною C1-24 органічною групою, яка зв'язана вуглецем з атомом кремнію,

R' є C2-6 алкіленовою групою,

R'' є воднем, C1-16 алкільною групою, C2-16 алкілефірною групою або C2-12 ацилоксигрупою,

X - є гідролізувальною групою, і a є числом, що має значення від 3 до 150;

потім

- сушать дисперсію, забезпечуючи сухий продукт з діоксиду титану.

Перевага цього способу в тому, що обробка частинок діоксиду титану силаном, перед стадією сушіння, дає в результаті продукт, який зберігає прийнятний розподіл частинок за розміром навіть після сушіння. Сухий продукт з діоксиду титану, як одержаний після стадії сушіння, є тим, що може бути легко диспергованим у носії (наприклад, шляхом високошвидкісної дисперсії) з одержанням пігментного продукту (наприклад, фарби або продукту з типографічної фарби), що містить пігмент з діоксиду титану з прийнятним розподілом частинок за розміром, тобто з бажаним низьким рівнем крупних частинок.

Як зазначено вище, для більшості фарб прийнятним розподілом частинок за розміром є те, що середній розмір частинок (при визначенні з використанням X-променевої тарілчастої відцентрової системи Брукхевен BI-XDCW) повинен бути від 0,29 до 0,32 мкм, з геометричним стандартним відхиленням нижчим ніж 1,45. Переважним також є те, що 90 мас. % або більше частинок мають розмір діаметру частинок (при визначенні з використанням X-променевого осадження), який є нижчим ніж 0,5 мкм. Переважним також є те, що 99 мас. % або більше частинок мають розмір діаметра частинок (при визначенні з використанням X-променевого осадження), який є нижчим ніж 1,5 мкм.

Застосовуючи даний винахід можна одержати сухий продукт з діоксиду титану не використовуючи тонке подрібнення, що задовольняє одному або більше з цих критеріїв, наприклад, двом або більше, або таким критеріям, або всім цим критеріям.

Спосіб за винаходом відрізняється від традиційного способу, в якому частинки діоксиду титану не обробляють силаном. У такому попередньому способі процес закінчується несприятливим впливом на розподіл частинок за розміром та, отже, після сушіння потрібна стадія тонкого подрібнення, для того щоб досягнути прийнятного розподілу частинок за розміром.

Тому, в даному винаході для сухого продукту з діоксиду титану не існує потреби бути тонко подрібненим. Замість цього, розподіл частинок за розміром залишається прийнятним навіть після закінчення обробки і, отже, ця енергоємна стадія може бути виключена.

Тому в одному варіанті виконання винаходу, спосіб за першим аспектом не включає стадію тонкого подрібнення сухого продукту з діоксиду титану.

Жоден із попередніх способів не використовує силан за формулою (I) для модифікування поверхні (непокритої або покритої) частинок діоксиду титану, як частину процесу оброблення, та попереднє висушування частинок діоксиду титану. Також там не було ідеї, що така обробка може призвести до одержання продукту, який легко диспергується для забезпечення продукту, що містить пігмент діоксиду титану з прийнятним розподілом частинок за розміром, та має на увазі, що для продукту з діоксиду титану немає потреби бути тонко подрібненим.

При необхідності, перед обробленням частинок діоксиду титану силаном за формулою (I) спосіб за першим аспектом може включати стадію покриття частинок діоксиду титану. Ця стадія повинна виконуватися якщо покриття для діоксиду титану є необхідним або бажаним, враховуючи передбачене для продукту кінцеве застосування.

При необхідності, спосіб за першим аспектом може включати стадію концентрації дисперсії частинок діоксиду титану перед їх сушінням. Ця стадія концентрації зменшить потребування енергії для подальшої сухої дисперсії. Стадія концентрації може бути виконана перед або після обробки частинок діоксиду титану силаном за формулою (I).

В одному варіанті виконання винаходу, сухий продукт з діоксиду титану, що одержаний на стадії сушіння, потім диспергується, наприклад, за допомогою високошвидкісної дисперсії, забезпечуючи пігментний продукт, який містить диспергований пігмент з діоксиду титану. В одному такому варіанті виконання винаходу, сухий продукт з діоксиду титану диспергується в носії, забезпечуючи пігментний продукт, такий як фарба або продукт з типографічної фарби, що містить пігментні частинки діоксиду титану, дисперговані в зазначеному носії. Переважно, здійснюють цю стадію диспергування на сухому продукті діоксиду титану без будь-якої стадії тонкого подрібнення, що має бути попередньо виконаною на сухому продукті з діоксиду титану.

У другому аспекті винахід також передбачає застосування силана формули (I), як визначено у першому аспекті, для одержання сухого продукту з діоксиду титану, який легко диспергується.

Зокрема, передбачається застосування силану для одержання сухого продукту з діоксиду титану, який легко диспергується в носії для одержання пігментного продукту, такого як фарба або продукт з типографської фарби, який містить частинки діоксиду.

У третьому аспекті винахід також передбачає застосування силану за формулою (I), як визначено у першому аспекті, для одержання сухого продукту з діоксиду титану, який легко диспергується в носії без пігментних частинок діоксиду титану, які піддалися тонкому подрібненню.

Зокрема, передбачено застосування силану для одержання сухого продукту з діоксиду титану, який легко диспергується в носії для одержання пігментного продукту, такого як фарба або продукт з типографічної фарби, без пігментних частинок діоксиду титану, які піддалися тонкому подрібненню.

Переважно, в усіх аспектах винаходу пігментний продукт, одержаний шляхом диспергування сухого продукту з діоксиду титану за винаходом, містить частинки діоксиду титану, які задовольняють одному або більше з наступних критеріїв за розміром:

а) середній розмір частинок (при визначенні з використанням X-променевої тарілчастої відцентрової системи Брукхевен BI-XDCW) знаходиться у межах від 0,29 до 0,32 мкм, з геометричним стандартним відхиленням нижчим ніж 1,45.

б) 90 мас. % або більше частинок мають розмір (діаметр) частинок, який є нижчим ніж 0,5 мкм.

в) 99 мас. % або більше частинок мають розмір (діаметр) частинок, який є нижчим ніж 1,5 мкм.

Переважно цей пігментний продукт містить частинки діоксиду титану, які задовольняють двом або більше з цих критеріїв за розміром; більш переважно цей пігментний продукт містить частинки діоксиду титану, які задовольняють всім цим критеріям за розміром.

Опис креслень

Фігура 1 представляє собою графік, що зображає розподіл частинок за розміром, виміряний з використанням X-променевої тарілчастої відцентрової системи, для концентрованої дисперсії діоксиду титану, використаної у Прикладі 1 та Порівняльному прикладі 1а, до початку оброблення.

Фігура 2 представляє собою оптичну мікрофотографію концентрованої дисперсії діоксиду титану, використаної у Прикладі 1 та Порівняльному прикладі 1а, до початку оброблення.

Фігура 3 представляє собою оптичну мікрофотографію концентрованої дисперсії діоксиду титану після оброблення 6-9 монометоксиполіетиленглікольним силаном та сушіння, в процесі відповідно до винаходу, як описано у Прикладі 1.

Фігура 4 представляє собою графік, що зображає розподіл частинок за розміром, виміряний з використанням Х-променевої тарілчастої відцентрової системи, для концентрованої дисперсії діоксиду титану після оброблення 6-9 монометоксиполіетилєнглїкольним силаном та сушіння, в процесі відповідно до винаходу, як описано у Прикладі 1.

5 Фігура 5 представляє собою графік, що зображає розподіл частинок за розміром, виміряний з використанням Х-променевої тарілчастої відцентрової системи, для концентрованої дисперсії діоксиду титану після сушіння у порівняльному процесі, що не відповідає винаходу, як описано у Порівняльному прикладі 1а.

10 Фігура 6 представляє собою оптичну мікрофотографію концентрованої дисперсії діоксиду титану після сушіння у порівняльному процесі, що не відповідає винаходу, як описано у Порівняльному прикладі 1а.

Детальний опис винаходу

Даний винахід використовує силан за формулою (I)



15 R є двовалентною C1-24 органічною групою, яка зв'язана вуглецем з атомом кремнію. R може бути нерозгалуженим або розгалуженим ланцюгом. R може бути у широкому діапазоні груп, тому що, як буди зрозумілим читачеві фахівцю, що R є групою зв'язку. Тому R просто служить з метою зв'язування разом двох активних частин сполуки силану, але само по собі не передбачає активності. Тому, природа цієї групи є відносно широкою.

20 В одному варіанті виконання винаходу, R є двовалентною C1-22 органічною групою, такою як двовалентна C1-20 органічна група або двовалентна C1-18 органічна група або двовалентна органічна група C1-12.

R група може бути розгалуженою або нерозгалуженою, наприклад, вона може бути розгалуженою або нерозгалуженою C1-24 алкіленовою, C2-24 алкеніленовою або C1-24 алкоксиленовою групою.

25 В одному варіанті виконання винаходу, R є розгалуженою або нерозгалуженою двовалентною зв'язувальною групою, вибраною з C1-20 алкіленової, C2-20 алкеніленової та C1-20 алкоксиленової групи; наприклад, вона може бути C1-18 алкіленовою, C2-18 алкеніленовою або C1-18 алкоксиленовою групою, такою як C1-12 алкіленова, C2-12 алкеніленова або C1-12 алкоксилєнова група.

В одному такому варіанті виконання винаходу, R є розгалуженою або нерозгалуженою двовалентною зв'язувальною групою, вибраною з C2-10 алкіленової, C2-10 алкеніленової або C2-10 алкоксилєнєвної групи; переважно C2-8 алкіленєвної, C2-8 алкеніленєвної або C2-8 алкоксилєнєвної групи; більш переважно C2, C3, C4, C5 або C6 алкіленєвної або алкоксилєнєвної групи; більш переважно C2, C3 або C4 алкіленєвної або алкоксилєнєвної групи.

35 R^I є C2-6 алкіленєвною групою, переважно C2-5 алкіленєвною групою, більш переважно C2-4 алкіленєвною групою, тобто C2, C3 або C4 алкіленєвною групою. Переважно він є 1,2-алкіленєвною групою. Алкіленєвна група може бути розгалужєною або нерозгалужєною.

В одному варіанті виконання винаходу R^I є C2-4 1,2-алкіленєвною групою, яка може бути розгалужєна або нерозгалужєна. В одному варіанті виконання винаходу R^I є C2, C3 або C4 1,2-алкіленєвною групою, яка є нерозгалужєною. В іншому такому варіанті виконання винаходу R^I є C3 або C4 1,2-алкіленєвною групою, яка є розгалужєною.

40 R^{II} є воднем, C1-16 алкільною групою, C2-16 алкілєфірною групою або C2-12 ацилєксигрупою. Коли R^{II} є воднем, його вуглєводний ланцюг може бути розгалужєним (забезпечений звичайно трьома або більше атомами вуглєцю у цьому ланцюгу) або нерозгалужєним. Алкілєфірна група може бути за формулою (CH₃)(CH₂)_o(OCH₂)_m-, де m є цілим числом від 1 до 10 та o є цілим числом від 0 до 5.

В одному варіанті виконання винаходу R^{II} є воднем, C1-12 алкільною групою, C2-14 алкілєфірною групою або C2-10 ацилєксигрупою; таким як водєнь, C1-10 алкільна група, C2-12 алкілєфірна група або C2-8 ацилєксигрупа. Алкілєфірна група може бути за формулою (CH₃)(CH₂)_o(OCH₂)_m-, де m є цілим числом від 1 до 10, наприклад від 1 до 8, та o є цілим числом від 0 до 3, таким як 0 або 1, або 2.

50 Переважно, R^{II} є воднем, C1-8 алкільною групою, C2-11 алкілєфірною групою або C2-6 ацилєксигрупою; таким як водєнь, C1-6 алкільна група, C2-10 проста алкільна група або C2-5 ацилєксигрупа, наприклад, він може бути воднем, C1-4 алкільною групою, C2-8 алкілєфірною групою або C2-4 ацилєксигрупою. Алкілєфірна група може бути за формулою (CH₃)(CH₂)_o(OCH₂)_m-, де m є цілим числом від 1 до 10, наприклад від 1 до 8, та o є цілим числом від 0 до 2, таким як 0 або 1.

В одному варіанті виконання винаходу R^{II} вибирають з водню; C1-12 алкільної групи; C2-12 алкілефірної групи за формулою (CH₃)(CH₂)_o(OCH₂)_m-, де m є цілим числом від 1 до 10, наприклад від 1 до 8, та o є цілим числом від 0 до 3, таким як 0 або 1; та C2-8 ацилоксигрупи.

В іншому варіанті виконання винаходу R^{II} вибирають з водню; C1-8 алкільної групи; C2-11 алкілефірної групи за формулою (CH₃)(CH₂)_o(OCH₂)_m-, де m є цілим числом від 1 до 10, наприклад від 1 до 8, та o є цілим числом від 0 до 2, таким як 0 або 1; та C2-8 ацилоксигрупи.

В ще одному варіанті виконання винаходу R^{II} вибирають з: C1-4 алкільної групи (яка може бути як розгалуженою, так і нерозгалуженою, коли алкільна група являє собою C3 або C4); та алкілефірної групи за формулою (CH₃)(OCH₂)_m-, де m є цілим числом від 1 до 10, наприклад від 1 до 8 або від 1 до 6, або від 1 до 4.

X - є гідролізувальною групою. Наприклад, він може бути галогенною групою, наприклад F, Cl або Br, або він може бути C1-20 органічною групою, наприклад C1-20 алкоксильною групою або алкокси-алкоксильною групою, в якій кінцевий алкіл містить від 1 до 10 атомів вуглецю та внутрішній алкілен містить від 2 до 20 атомів вуглецю, або C2-8 ацилоксигрупою, або C6-20 арилоксигрупою. Вуглеводні ланцюги у X групі можуть бути розгалуженими або нерозгалуженими.

Отже, в одному варіанті виконання винаходу, X може бути вибраний з групи: F, Cl, Br, C1-18 алкоксигруп, алкокси-алкоксильних груп, в яких кінцевий алкіл містить від 1 до 8 атомів вуглецю та внутрішній алкілен містить від 2 до 12 атомів вуглецю, C2-6 ацилоксигруп, та C6-18 арилоксигруп.

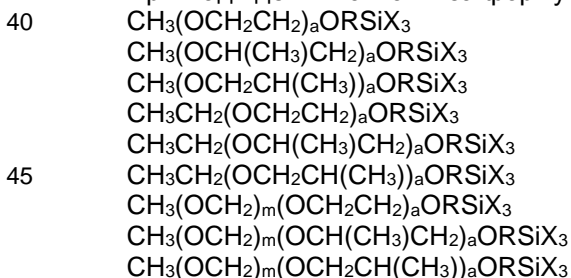
В одному такому варіанті виконання винаходу, X може бути вибраний з групи: F, Cl, Br, C1-12 алкоксигруп, алкокси-алкоксильних груп, в яких кінцевий алкіл містить від 1 до 6 атомів вуглецю та внутрішній алкілен містить від 2 до 8 атомів вуглецю, C2-6 ацилоксигруп, та C6-12 арилоксигруп. Наприклад, X може бути вибраний з групи F, Cl, Br, C1-8 алкоксигруп, алкокси-алкоксильних груп, в яких кінцевий алкіл містить від 1 до 4 атомів вуглецю та внутрішній алкілен містить від 2 до 6 атомів вуглецю, C2-6 ацилоксигруп, та C6-10 арилоксигруп.

В одному варіанті виконання винаходу, X вибирають з групи: Cl, Br та C1-8 розгалужених або нерозгалужених алкоксигруп; наприклад, Cl, Br та C1-6 розгалужених або нерозгалужених алкоксигруп; таких як Cl, Br та C1-4 розгалужених або нерозгалужених алкоксигруп.

Може бути, що X є C1 групою, C1 алкоксигрупою, C2 алкоксигрупою, C3 розгалуженою або нерозгалуженою алкоксигрупою або C4 розгалуженою або нерозгалуженою алкоксигрупою. Може бути, що X є OCH₃, OCH₂CH₃ або Cl.

a є числом, яке має середнє (усереднене) значення від 3 до 150. В одному варіанті виконання винаходу, a є числом, що має середнє значення від 3 до 120, наприклад від 3 до 100 або від 3 до 80. В одному такому варіанті виконання винаходу, a є числом, яке має середнє значення від 3 до 70, наприклад від 3 до 60, зокрема від 3 до 50. Може бути, що a є числом, яке має середнє значення від 3 до 40, наприклад від 3 до 30 або від 3 до 20, наприклад від 3 до 18 або від 3 до 15.

Приклади деяких силанів за формулою (I), які можуть бути використані:



де a є числом, яке має середнє значення від 3 до 50 (наприклад від 3 до 30); m є числом від 1 до 10 (наприклад від 1 до 5); X вибирають з групи Cl, Br та C1-4 розгалужених або нерозгалужених алкоксигруп; та R є розгалуженою або нерозгалуженою двовалентною зв'язувальною групою, вибрану з C1-12 алкіленової групи, C2-12 алкеніленової групи та C1-12 алкоксиленової групи.

Силан може бути використаний для обробки частинок діоксиду титану із забезпеченням дисперсії шляхом додавання силану до дисперсії або додавання дисперсії до силану. Переважно, виконують змішування силану та дисперсії, використовуючи традиційне змішувальне устаткування, як відомо у даному рівні техніки.

Змішування може виконуватися протягом будь-якого відповідного періоду часу, наприклад 1 хвилину або більше, 2 хвилини або більше, 3 хвилини або більше, 4 хвилини або більше, або 5 хвилин або більше. При необхідності може виконуватися змішування протягом часу до 3 годин,

наприклад до 2 годин або до 1 години, або до 45 хвилин або до 30 хвилин. В одному варіанті виконання винаходу змішування проводять від 5 хвилин до 1 години, наприклад від 10 хвилин до 30 хвилин.

5 Силан може бути передбачений таким, щоб одержати додатковий шар від 0,05 до 25 мас. % на частинках діоксиду титану, наприклад від 0,05 до 15 мас. %; переважно від 0,05 до 10 мас. %, наприклад від 0,1 до 5 мас. % або від 0,2 до 4 мас. %, або від 0,3 до 3 мас. %.

В одному варіанті виконання винаходу частинки діоксиду титану не покривають та силан може бути передбачений таким, щоб одержати додатковий шар від 0,05 до 25 мас. % на частинках діоксиду титану, наприклад від 0,05 до 15 мас. %; переважно від 0,05 до 10 мас. %, наприклад від 0,1 до 5 мас. % або від 0,2 до 4 мас. %, або від 0,3 до 3 мас. %.

В одному варіанті виконання винаходу частинки діоксиду титану покритті та силан може бути передбачений таким, щоб одержати додатковий шар від 0,05 до 25 мас. % на частинках діоксиду титану, наприклад від 0,01 до 15 мас. %; переважно від 0,5 до 10 мас. %, наприклад від 1 до 7 мас. % або від 1,2 до 5 мас. %, або від 1,5 до 4 мас. %.

15 В даному винаході, коли робиться посилення на додатковий шар силану на частинках діоксиду титану, це задається як кількість у мас. %, тобто загальна кількість маси силану, яка додана по відношенню до загальної кількості маси частинок діоксиду титану, що оброблюють. Наприклад, можна стверджувати, що "додатковий шар силану буде на TiO_2 від 2 до 25 мас. %».

20 Забезпечені у дисперсії пігментні частинки діоксиду титану можуть бути анатазом, рутилом або аморфною структурою, або їх сумішшю.

В одному варіанті виконання винаходу, по суті, діоксид титану є рутилом з кристалічною структурою. Таким чином, відповідно до одного варіанта виконання винаходу, більше ніж 90 мас. % діоксиду титану, переважно більше ніж 95 мас. % діоксиду титану, та навіть більш переважно ніж 99 мас. % діоксиду титану, з розрахунку на загальну масу матеріалу у вигляді частинок, знаходиться у вигляді рутилу з кристалічною структурою. Відсоток діоксиду титану у рутилі з кристалічною структурою може бути визначений будь-яким відомим способом, наприклад, вимірювання за допомогою рентгенограми. Однак, в деяких варіантах виконання винаходу матеріал у вигляді частинок може містити діоксид титану у анатазі з кристалічною структурою.

30 Фахівцю в даній галузі відомо, що розмір кристалів відрізняється від розміру частинок. Розмір кристалів належить до розміру фундаментальних кристалів, які складають матеріал у вигляді частинок. В подальшому, ці кристали можуть в деякій мірі з'єднуватися з утворенням великих частинок. Наприклад, звичайний діоксид титану у рутилі з кристалічною формою має розмір кристалів близько 0,17 мкм - 0,29 мкм та розмір частинок близько 0,25 мкм - 0,40 мкм, в той час як звичайний діоксид титану у анатазі з кристалічною формою має розмір кристалів близько 0,10 мкм - 0,25 мкм та розмір частинок близько 0,20 мкм - 0,40 мкм. Таким чином, розмір частинок залежить від показників, таких як розмір кристалу, а також технологій подрібнення, що використовують протягом виробництва, таких як сушіння, зволоження або сумісного подрібнення, та подальших обробок, які викликають зв'язування кристалів.

40 Отже, розмір частинок діоксиду титану може бути більшим, ніж або приблизно рівним розміру кристалів.

Розмір кристалів та розмір частинок діоксиду титану можуть бути вимірними добре відомими способами для фахівця в даній галузі. Наприклад, розмір кристалів може бути вимірний за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії на очищеному зразку з аналізом зображень на одержаних фотографіях. Результати розміру кристалів можуть додатково бути підтверджені на основі використання NANOSPHERE™ латексних стандартів за розміром (доступних від Thermo Scientific). Спосіб, який може бути використаний для визначення розміру частинок діоксиду титану, являє собою X-променеове осадження.

50 Рідкий носій у дисперсії, в якому забезпечують частинки діоксиду титану, переважно є полярним.

В одному варіанті виконання винаходу, рідкий носій є на водній основі; що може бути водою або водним розчином. Однак, також можуть бути передбачені інші полярні носії для частинок, наприклад, вони можуть бути вибрані з полярних органічних розчинів або спиртів. Також рідким носієм може бути суміш з двох або більше полярних носіїв, наприклад, він може бути сумішшю води та спирту.

55 Дисперсія, як це передбачено, може відповідно мати концентрацію частинок діоксиду титану від 50 г/л до 3000 г/л, наприклад від 100 г/л до 3000 г/л. Вона може бути від 300 г/л до 3000 г/л, наприклад від 500 г/л до 2700 г/л, або від 600 г/л до 2500 г/л, або від 750 г/л до 2300 г/л.

60 В одному варіанті виконання винаходу у поточній дисперсії знаходиться від 50 г/л до 600 г/л TiO_2 , наприклад від 50 г/л до 500 г/л TiO_2 ; наприклад вона може бути такою, що містить від 100

г/л до 600 г/л TiO_2 або від 100 г/л до 550 г/л TiO_2 , або від 150 г/л до 550 г/л TiO_2 , або від 150 г/л до 500 г/л TiO_2 . В одному варіанті виконання винаходу у вихідній дисперсії знаходиться від 200 г/л до 500 г/л TiO_2 , наприклад від 200 г/л до 450 г/л або від 250 до 450 г/л TiO_2 , або від 250 г/л до 400 г/л TiO_2 , або від 300 г/л до 400 г/л TiO_2 .

5 При необхідності дисперсія може бути розбавлена або може бути концентрованою, забезпечуючи дисперсію із зазначеною концентрацією частинок діоксиду титану.

Для одержання діоксиду титану, природна руда (така як ільменіт або мінеральний рутил), збагачена руда (така як титановий шлак та збагачений ільменіт), або їх суміші можуть бути використані як сировинний матеріал. Ці руди можуть вироблятися будь-яким прийнятним
10 способом, таким як процес сульфування або процес хлорування, для одержання кристалів діоксиду титану потрібної чистоти і розміру. Однак, слід брати до уваги, що діоксид титану, який забезпечується у вигляді дисперсії в способі за цим винаходом, в кінцевому рахунку, може бути одержаний будь-якою технологією та винахід не обмежений будь-яким способом виробництва.

Як було зазначено вище, є неоднаковим розмір частинок та розмір кристалів. Як прийнято у
15 даній галузі техніки, діоксид титану може бути подрібнений, щоб забезпечити розподіл частинок за розміром, який бажано одержати.

Таким чином, діоксид титану у вигляді дисперсії, як забезпечено у способі за цим винаходом, може бути подрібнений, щоб забезпечити розподіл частинок за розміром, який бажано одержати у дисперсії діоксиду титану.

20 В зв'язку з цим, може бути, що частинки діоксиду титану будуть подрібнені сухими перед диспергуванням у вигляді дисперсії. Альтернативно або додатково частинки діоксиду титану у вигляді дисперсії можуть бути подрібнені у вологому стані, наприклад, у млині для середнього тонкого подрібнення. В будь-якому випадку, суть полягає в тому, що дисперсія, яка містить частинки діоксиду титану, як передбачено у способі за даним винаходом, має розподіл частинок
25 за розміром, який є бажаним для передбачуваного кінцевого використання.

Може бути, що дисперсія, яка містить частинки діоксиду титану, як передбачено у способі за даним винаходом, містить частинки діоксиду титану, що задовольняють одному або більше з наспаних критеріїв розміру:

а) середній розмір частинок (при вимірюванні з використанням X-променевої тарілчастої
30 відцентрової системи Брукхевен BI-XDCW) знаходиться від 0,29 до 0,32 мкм, з геометричним стандартним відхиленням нижчим ніж 1,45.

б) 90 мас. % або більше частинок мають розмір (діаметр) частинок, що є нижчим ніж 0,5 мкм.

в) 99 мас. % або більше частинок мають розмір (діаметр) частинок, що є нижчим ніж 1,5 мкм.

35 Переважно, дисперсія, яка містить частинки діоксиду титану, як передбачено у способі за даним винаходом, містить частинки діоксиду титану, що задовольняють одному або більше з цих критеріїв розміру; більш переважно вона містить частинки діоксиду титану, що задовольняють всі ці критеріїв розміру.

Як вже говорилося вище, перевага даного винаходу в тому, що шляхом оброблення
40 частинок діоксиду титану силаном за формулою (I) бажані характеристики розміру частинок все ще зберігаються, навіть після закінчення процесу, без потреби у стадії тонкого подрібнення. Таким чином, сухий продукт з діоксиду титану може (а) бути легко диспергованим в носії (тобто, необхідно низьке введення механічної енергії) та (б) призводить до одержання пігментного продукту, такого як фарба або продукту типографічної фарби, який володіє відповідним
45 характеристиками, наприклад, хорошими покривальними властивостями та блиском.

При необхідності пігментні частинки діоксиду титану можуть біти поверхнево оброблені або покриті. Оброблення може бути для надання будь-якої бажаної характеристики з урахуванням передбаченого кінцевого використання продукту. Наприклад, поверхнева обробка може бути застосована для зменшення фотокаталітичної активності діоксиду титану, тим самим
50 подовжуючи термін служби пігментних продуктів, в які був включений діоксид титану, при піддаванні продукту сонячному випромінюванню. Читачеві фахівцю будуть відомі такі поверхневі обробки для частинок діоксиду титану, які відомі у даній галузі.

Отже, при необхідності, спосіб за даним винаходом може включати стадію покривання частинок діоксиду титану перед їх сушінням.

55 Цю стадію можна відповідним чином здійснити до обробки частинок діоксиду титану силаном за формулою (I).

Прийнятні для використання покривні агенти містять неорганічні оксиди та гідроксиди. Зазвичай ці матеріали використовують для покриття неорганічним оксидом або гідроксидом поверхню частинок. Типові неорганічні оксиди та гідроксиди, які можуть бути передбачені для

використання як покривний агент містять один або більше оксидів і/або гідроксидів кремнію, алюмінію, титану, цирконію, магнію, цинку, церію, фосфору або олова.

Наприклад, покривний агент може бути Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , P_2O_5 , силікатом натрію, силікатом калію, алюмінієвокислим натрієм, хлоридом алюмінію, сульфатом алюмінію або їх сумішами. Також передбаченою може бути кремнієва кислота.

Покриття може бути щільним або нещільним. Наприклад, може бути використане кремнеземне щільне або нещільне покриття і/або може бути використане щільне або нещільне покриття алюмінієм.

В одному варіанті виконання винаходу матеріал містить діоксид кремнію, застосований у щільному вигляді. В одному такому варіанті виконання винаходу, покриття містить покриття з щільного кремнезему, як визначено у US 2,885,366.

Може бути нанесений тільки один шар покриття або може бути нанесений більше ніж один шар покриття (наприклад, два шари або три шари). При нанесенні одного або більше шару покриття, кожний шар може бути однаковим або різним.

В одному варіанті виконання винаходу, наносять лише один шар щільного покриття з кремнезему. В іншому варіанті наносять один шар щільного покриття з кремнезему та один шар щільного покриття з алюмінію.

В одному варіанті виконання винаходу, два або більше матеріали для покриття використовують для покриття частинок. Ці покриття можуть бути нанесені або під час однієї операції або послідовно. Якщо наносяться одночасно, для одержання одного шару можуть бути використані різні комбінації матеріалів для покриття. Якщо наносяться послідовно, для одержання двох або більше шарів можуть бути використанні окремо різні матеріали для покриття, кожен з яких має різний склад.

Наприклад, в одному варіанті виконання винаходу, частинки покривають кремнеземом, таким як щільний кремнезем для одержання шару, та також діоксидом цирконію для одержання іншого шару.

Кількість покриття, яке наносять на поверхню діоксиду титану може знаходитися у межах від близько 0,1 мас. % до близько 20 мас. % покриття (наприклад, неорганічного оксиду і/або гідроксиду) по відношенню до загальної маси діоксиду титану. В одному варіанті виконання винаходу, кількість покривного агента знаходиться від близько 0,1 до близько 15 мас. % або від близько 0,1 до близько 10 мас. % по відношенню до загальної маси діоксиду титану.

Частинки можуть бути покриті, наприклад, покривним агентом на рівні до близько 7 мас. %, наприклад від близько 0,1 до близько 7 мас. %, або наприклад від близько 0,5 до близько 7 мас. %, або наприклад від близько 0,5 до 6 мас. %, або наприклад від близько 1 до близько 6 мас. %, по відношенню до загальної маси діоксиду титану. Може бути, що частинки покривають покривним агентом на рівні від близько 0,1 до 5 мас. %, або, наприклад від близько 0,5 до 5 мас. %, та зокрема від близько 1 до близько 5 мас. %, по відношенню до загальної маси діоксиду титану.

В даному винаході, коли робиться посилання на додатковий шар покриття на частинки діоксиду титану, це задається як кількість у мас. %, тобто загальна кількість маси покривного матеріалу, яка додається по відношенню до загальної кількості маси оброблених частинок діоксиду титану. Таким чином, наприклад, при розгляді покриття з кремнезему, може бути встановлено, що "додатковий шар SiO_2 був 1,5 мас. % на TiO_2 ".

Матеріал покриття може бути використаний для обробки частинок діоксиду титану, забезпечуючи дисперсію шляхом додавання матеріалу для покриття до дисперсії або шляхом додавання дисперсії до матеріалу для покриття. Переважно, виконують змішування для покриття матеріалу та дисперсії з використанням типового устаткування змішування, як відомо у даній галузі.

Змішування може виконуватися протягом будь-якого відповідного періоду часу, наприклад, 1 хвилин або більше, 2 хвилин або більше, 3 хвилин або більше, 4 хвилин або більше, 5 хвилин або більше. Може бути, що змішування виконується протягом не більше, ніж 3 годин, наприклад не більше, ніж 2 годин, наприклад 1 години або менше. В одному варіанті виконання винаходу, змішування здійснюють протягом від 5 хвилин до 1 години, наприклад від 10 хвилин до 45 хвилин, наприклад від 20 хвилин до 40 хвилин.

В одному варіанті виконання винаходу покриття може бути нанесено у зазначеній нижче послідовності: водну дисперсію, що містить частинки діоксиду титану, вводять в резервуар для перемішування. Після чого доводять температуру дисперсії (наприклад, до близько 75 °C) та доводять її pH (наприклад, до близько 10,5). Після чого вводять покривний матеріал у змішувач в кількості, достатній для одержання бажаного покриття. Наприклад, для одержання 1 мас. % щільного покриття з кремнезему, 1 мас. % кремнезему (мас. % на діоксид титану) додають у

змішувач протягом 30 хвилинного проміжку часу та потім змішують протягом 30 хвилин; в той час, як для одержання 3 мас. % щільного покриття з кремнезему, 3 мас. % кремнезему (мас. % на діоксид титану) додають в такий самий спосіб. В одному варіанті виконання винаходу кремнезем може бути доданий у змішувач у вигляді силікату натрію як покривний матеріал. Для осадження щільного покриття з кремнезему на частинки, доводять рН, наприклад, шляхом додавання сірчаної кислоти в змішувач. В одному конкретному варіанті виконання, сірчану кислоту додають протягом 60 хвилинного проміжку часу для доведення рН до 8,8 та потім протягом 35 хвилинного проміжку часу для додаткового доведення рН до 1,3.

Звичайно читачеві фахівцю буде зрозуміло, що при бажанні цей спосіб може легко бути змінений для додавання різної кількості покриття. Даний винахід не полягає у застосуванні покриття як такого; такі покриття відомі раніше у даній галузі техніки та можуть бути легко застосовані на практиці.

В одному варіанті виконання винаходу, забезпечується покриття при збереженні колоїдної стабільності частинок діоксиду титану в межах дисперсії. Як буде зрозуміло читачеві фахівцю, це може бути досягнуто за рахунок регулювання показників, таких як електролітична концентрація в дисперсії та рН дисперсії.

В зв'язку з цим, колоїдна стабільність потребує сил відштовхування між частинками, що стикаються. Однак, частинки діоксиду титану у воді або інших розчинниках, природно, притягуються один до одного. Електричні заряди на частинках призводять до електростатичної сили відштовхування, яка розсіює це тяжіння. За цієї причини таке електростатичне відштовхування є бажаним якщо буде колоїдна стабільність. Сила цього електростатичного відштовхування залежить від існування високоповерхневого заряду та низької концентрації електроліту; при високих концентраціях електроліту діапазон електролітичних сил зменшується та, отже, розсіювання сил тяжіння є низько ефективним. Поверхневий заряд на частинках діоксиду титану визначається адсорбцією H^+/OH^- іонів; тому сумарний поверхневий заряд на частинках залежить від рН розчину, в якому частинки диспергуються. При певному рН частинки не будуть переносити сумарний електричний заряд (і не буде ніяких електростатичних сил виштовхування); як рН підвищується вгору від цього рН частка буде все більш негативно зарядженою та буде підвищуватися колоїдна стабільність. Аналогічним чином, рН зменшується, частинка буде все більш позитивно зарядженою та колоїдна стабільність буде підвищуватися.

Після чого нефлокульовані покриті частинки можуть бути відфільтровані з дисперсії з використанням процесу фільтрації у "тангенціальному потоці", тобто процесу в якому дисперсія проходить у напрямку паралельному до мембрани, в той час як градієнт тиску знаходиться поперечно мембрані. Тверді компоненти переміщуються по системі, в той же час залишаючись над мембраною та збираються як концентрат, при цьому рідкі компоненти проходять по мембрані та збираються як фільтрат. Приклади процесів фільтрування у "тангенціальному потоці" включають фільтрування тангенціальним потоком, а також види фільтрування у тангенціальному потоці де вводиться додаткове зусилля за допомогою викликання енергії вібрацій у напрямку дотичної до поверхонь мембран.

В альтернативному варіанті виконання винаходу, покриття одержується без підтримування колоїдної стабільності частинок діоксиду титану в межах дисперсії. Це загальновідомий спосіб, за яким в даний час застосовуються багато покриттів у промисловості, наприклад, де верхній шар покриття оксигідроксиду алюмінію флокулює частинки діоксиду титану при нейтральному рН.

Після чого, флокульовані покриті частинки можуть бути відфільтровані з дисперсії з використанням процесу "тупикове фронтальне фільтрування", тобто процесу в якому дисперсія проходить через мембрану фільтру виключно у напрямку перпендикулярному до мембрани, залишаючи всі тверді компоненти на фільтрі мембрани у формі фільтраційного кеку. Сила тяжіння і/або інші сили (наприклад, вакуумний або прикладений тиск) можуть бути використані для змушування протікання дисперсії по мембрані. Приклади процесів "тупикової фронтальної фільтрації" включають трубчасті фільтри, фільтри, що працюють під тиском, та ротаційні фільтри.

При необхідності, покритий діоксид титану може бути промитий після того, як всі необхідні стадії обробки покриття/поверхні були завершені.

При необхідності, спосіб за першим аспектом може включати стадію концентрації дисперсії частинок діоксиду титану перед її висушуванням. Ця стадія концентрації буде зменшувати енергію потрібну для наступної сушки дисперсії. Стадія концентрації може здійснюватися перед або після обробки частинок діоксиду титану силаном за формулою (I).

Стадія концентрації може досягатися відповідним чином за рахунок фільтрації дисперсії частинок діоксиду титану, забезпечуючи концентровану дисперсію, перед висушуванням частинок.

Після стадії концентрації, концентрована дисперсія буде мати концентрацію частинок діоксиду титану 750 г/л або більше, наприклад 800 г/л або більше, наприклад, 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.

Відповідно концентрована дисперсія може мати концентрацію частинок діоксиду титану від 750 г/л до 3000 г/л, наприклад від 1000 г/л до 2500 г/л.

Може бути, що концентрована дисперсія після стадії концентрування має 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. В одному варіанті виконання винаходу 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. В іншому варіанті виконання винаходу концентрована дисперсія має концентрацію частинок діоксиду титану від 1400 г/л до 3000 г/л, наприклад від 1400 г/л до 2700 г/л або від 1400 г/л до 2500 г/л, або від 1400 г/л до 2000 г/л.

В одному варіанті виконання винаходу, концентрована дисперсія має концентрацію частинок діоксиду титану від 1500 г/л до 2000 г/л.

Стадія концентрування дисперсії за допомогою стадії фільтрування потребує вибору відповідної технології фільтрування, в залежності від того, чи будуть частинки флокулюватися в дисперсії чи ні. Якщо частинки флокулюють, то підходить технологія "тупикової фронтальної фільтрації". Якщо частинки не флокулюють, то підходить процес фільтрації у "тангенціальному потоці".

У тому випадку якщо має бути нанесене покриття взагалі частинки не будуть флокулюватися та буде прийнятною технологія фільтрування у "тангенціальному потоці". Крім того, у тому випадку, якщо має бути нанесене покриття при збереженні колоїдної стабільності частинок діоксиду титану всередині дисперсії, частинки не будуть флокулюватися та буде прийнятною технологія фільтрування у "тангенціальному потоці". Як говорилося вище, це може бути досягнуто за рахунок регулювання показниками, такими як кількість заряджених солей в дисперсії та pH дисперсії.

На відміну від цього, у тому випадку якщо може бути нанесене покриття в той час як не підтримується колоїдна стабільність частинок діоксиду титану всередині дисперсії частинки будуть флокулювані та буде прийнятною технологія "тупикової фронтальної фільтрації". Як говорилося вище, звичайні технології покриття не підтримуватимуть колоїдну стабільність частинок діоксиду титану в межах дисперсії, наприклад, де верхній шар покриття оксигідроксид алюмінію флокулює частинки діоксиду титану при нейтральному pH.

Читачеві фахівцю буде зрозуміло, що буде відомо чи є частинки флокульованими або ні на основі того буде чи не буде застосовано покриття, та якщо покриття буде застосовано, чи будуть контролюватися умови для того, щоб підтримувати колоїдну стабільність частинок діоксиду титану всередині дисперсії.

Спосіб за даним винаходом включає стадію сушіння дисперсії, для забезпечення продукту з діоксиду титану. Читачеві фахівцю буде зрозуміло, що ця звичайна стадія, яка застосовується під час процесів обробки для діоксиду титану, та те, що ця стадія не є суттю винаходу. По суті, цю стадію можна здійснювати у звичайному режимі.

Таким чином, ця стадія може бути виконана з використанням звичайних технологій та устаткування. Наприклад, сушіння може бути ефективним, використовуючи піч, розпилювальну сушарку, конвеєрну сушарку, центрифуговану пневматичну сушарку або подібне.

Сушіння може бути виконано при будь-якій прийнятній підвищеній температурі, наприклад при 50 °C або вище, наприклад 70 °C або вище, або 80 °C або вище, або 90 °C або вище, наприклад від 90 до 150 °C або від 100 до 120 °C.

Сушіння може бути виконано протягом будь-якого прийнятного періоду часу, наприклад протягом 30 хвилин або більше, наприклад 1 години або більше, 2 годин або більше, 3 годин або більше, наприклад від 1 до 10 годин або від 2 до 5 годин.

Сухий продукт з діоксиду титану може бути використаний, як використовуваний діоксин титану у загальних умовах. Суть винаходу полягає в тому, що після стадії сушіння продукт з діоксиду титану готовий до використання; та не потребує стадії тонкого подрібнення.

В одному варіанті виконання винаходу, сухий продукт з діоксиду титану, упаковується у ємність для зберігання. Ця стадія може бути здійсненна безпосередньо після стадії сушіння; та не потребує стадії тонкого подрібнення.

Таким чином, винахід передбачає упакований продукт, який містить матеріал у вигляді частинок діоксиду титану, що містяться всередині пакувальної ємності.

Також винахід передбачає спосіб для приготування упакованого продукту, який містить матеріал у вигляді частинок діоксиду титану, що містяться всередині пакувальної ємності, та спосіб включає:

- виконання способу за першим аспектом (включаючи будь-яку одну або більше необов'язкових стадій, описаних вище); та після цього
- розміщення сухого продукту з діоксиду титану всередині пакувальної ємності.

Таким чином, даний винахід передбачає спосіб для приготування упакованого продукту, що містить матеріал у вигляді частинок діоксиду титану, що містяться всередині пакувальної ємності, спосіб включає стадії, на яких:

- забезпечується дисперсія, що містить частинки діоксиду титану;
- оброблюються частинки діоксиду титану силаном за формулою (I):

$$R^I(OR^I)_aORSiX_3(I), \text{ де}$$

R є двовалентною C1-24 органічною групою, яка є зв'язаною вуглецем з атомом кремнію, R^I є C2-6 алкіленовою групою,

R^{II} є воднем, C1-16 алкільною групою, C2-16 алкілефірною групою або C2-12 ацилоксигрупою,

X - є гідролізувальною групою, і a є числом, що має значення від 3 до 150; та після чого

- сушать дисперсію, забезпечуючи сухий продукт з діоксиду титану;
- розміщують сухий продукт з діоксиду титану всередині пакувальної ємності.

В іншому варіанті виконання винаходу, сухий продукт з діоксиду титану диспергується всередині носія для одержання бажаного пігментного продукту. Ця стадія може бути здійснена безпосередньо після стадії сушіння; та не потребує стадії тонкого подрібнення.

Носієм може бути будь-який компонент або поєднання компонентів, всередині яких матеріал у вигляді частинок може бути диспергованим, та містить смолу, несуче середовище, зв'язуюче або їх суміш, але не обмежений ними.

В одному варіанті виконання винаходу, носієм є синтетична або природна смола. Смола може бути поліолефіновою смолою, полівінілхлоридною смолою, АВС-смолою, полістирольною смолою, метакриловою смолою, полікарбонатною смолою, поліетилентерефталатною смолою, поліамідною смолою, алкідною смолою, акриловою смолою, поліуретановою смолою, поліефірною смолою, меламіновою смолою, фторполімером або епоксидною смолою, але не обмежена ними.

В іншому варіанті виконання винаходу, носієм є несуче середовище. Несуче середовище може бути водним розчином, але не обмежено ним. Наприклад, несуче середовище може бути водою або може складатися переважно з води.

Однак, при необхідності, несуче середовище містить неводний розчин, наприклад, воно може бути або воно може містити органічний розчинник, такий як нафтовий дистилят, спирт, кетон, ефір, глікольєфір та подібне.

В ще одному варіанті виконання винаходу, носієм є зв'язуюче. Зв'язуюче може бути металосилікатним зв'язуючим, наприклад алюмосилікатним зв'язуючим. Зв'язуюче може також бути полімерним зв'язуючим, наприклад, акриловим полімером або співполімерним зв'язуючим.

Таким чином, винахід передбачає пігментний продукт, який містить матеріал у вигляді частинок діоксиду титану, диспергованого у носії.

Винахід також передбачає спосіб для приготування пігментного продукту, який містить матеріал у вигляді частинок діоксиду титану у носії, спосіб включає:

- виконання способу за першим аспектом (включаючи будь-яку одну або більше необов'язкових стадій, описаних вище); та
- диспергування сухого продукту з діоксиду титану всередині носія.

Таким чином, даний винахід передбачає спосіб для приготування пігментного продукту, який містить матеріал у вигляді частинок діоксиду титану у носії, спосіб включає стадії, на яких:

- забезпечують дисперсію, що містить частинки з діоксиду титану;
- оброблюють частинки діоксиду титану силаном за формулою (I)

$$R^I(OR^I)_aORSiX_3(I), \text{ де}$$

R є двовалентною C1-24 органічною групою, яка зв'язана вуглецем з атомом кремнію, R^I є C2-6 алкіленовою групою,

R^{II} є воднем, C1-16 алкільною групою, C2-16 алкілефірною групою або C2-12 ацилоксигрупою,

X - є гідролізувальною групою, і а є числом, що має значення від 3 до 150; та після чого

- сушать дисперсію, забезпечуючи сухий продукт з діоксиду титану; та потім

5 - диспергують сухий продукт з діоксиду титану всередині носія.

Наприклад, матеріал у вигляді частинок може бути представлений при концентрації від близько 1 об. % до 40 об. %, на основі загального об'єму пігментного продукту.

В одному варіанті виконання винаходу, носієм є синтетична або природна смола. Смола може бути поліолефіною смолою, полівінілхлоридною смолою, АВС-смолою, полістирольною
10 смолою, метакриловою смолою, полікарбонатною смолою, поліетилентерефталатною смолою, поліамідною смолою, алкідною смолою, акриловою смолою, поліуретановою смолою, поліефірною смолою, меламіною смолою, фторполімером або епоксидною смолою, але не обмежена ними.

В іншому варіанті виконання винаходу, носієм є несуче середовище. Несуче середовище
15 може бути водним розчином, але не обмежено ним. Наприклад, несуче середовище може бути водою або може складатися переважно з води.

Однак, при необхідності, несуче середовище містить неводний розчин, наприклад, воно може бути або воно може містити органічний розчинник, такий як нафтовий дистилат, спирт, кетон, ефір, глікольєфір та подібне.

В ще одному варіанті виконання винаходу, носієм є зв'язуюче. Зв'язуюче може бути металосилікатним зв'язуючим, наприклад алюмосилікатним зв'язуючим. Зв'язуюче може також
20 бути полімерним зв'язуючим, наприклад, акриловим полімером або співполімерним зв'язуючим.

При необхідності, пігментний продукт може містити один або більше стандартних добавок. Придатні для використання добавки містять загусники, стабілізатори, емульгатори, текстурізатори, підсилювач адгезії, УФ-стабілізатори, агенти для зняття блиску, диспергатори,
25 протиспінюючі присадки, змочуючі агенти, коалесцировані агенти, проміжні частинки та біоциди/фунгіциди, але не обмежені ними.

Пігментний продукт, що містить матеріал у вигляді частинок, може бути використаним у будь-якому типі нанесення та може бути нанесеним на будь-яку одну або більше поверхонь
30 матеріалу або субстрату.

Наприклад, пігментним продуктом може бути або може бути використаним у фарбі, лаку, типографічній фарбі, пластмасі, покритті, гумі або подібному.

Крім того, матеріал субстратів та їх поверхонь, на які можуть бути нанесені пігментні продукти (за допомогою будь-якого відомого засобу) по суті не обмежені; вони містять
35 будівельні поверхні, автомобільні поверхні, водонапірні башти, переносний контейнер, поверхню дороги, текстиль, літаки, катер, корабель, інші види плавзасобів, віконний профіль, облицювання, вивіски, меблі, огорожі, настили і перила, але необмежені ними.

Пігментний продукт може також бути використаний як окрема композиція, з якої може бути утворена деталь.

Далі буде описаний винахід з посиланням на наступні приклади, що не мають обмеженої форми.

Приклад 1

Реактор випуску дисперсії подрібненого дрібнозернистого середовища був взятий з виробничого потоку процесу хлорування рутилу. Цю дисперсію довели до концентрації близько
45 390 г/л діоксиду титану у воді.

Цю дисперсію промивали шляхом розбавлення на Axium 250 L "Ультрафільтраційній експериментальній установці" з використанням "Koch SUPER-COR®" трубчастих мембран, з площею мембрани 6,6 м². Це промивання зменшило електропровідність дисперсії від 3,5 мСм/см до 1 мСм/см.

Після чого, ця промита дисперсія була концентрована до 1100 г/л з використанням "Koch ABCOR-FEG" трубчастих мембран.

Розподіл частинок за розміром для цієї концентрованої дисперсії був виміряний використовуючи X-променеву тарілчасту центрифугу. Частинки у дисперсії мали середній розмір частинок 0,30 мкм та геометричний стандарт відхилення (ГСВ) 1,33.

На фігурі 1 зображено графік, що показує розподіл частинок за розміром для концентрованої дисперсії перед обробкою.

На фігурі 2 зображена оптична мікрофотографія концентрованої дисперсії перед обробкою.

Ця концентрована дисперсія (1100 г/л) перемішувалася протягом 37,5 хвилин з метоксиполіетиленглікольним силаном з молекулярною формулою CH₃(OCH₂CH₂)₆-

$9O(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ ("6-9 метоксиполіетиленгліколь"). Додатковий шар з силану був 2 мас. % на TiO_2 . рН суміші був 7,25 та температура була 37,5 °С.

Після обробки метоксиполіетиленглікольним силаном дисперсія була висушена у Memmert печі при 105 °С протягом 4 годин 15 хвилин.

Після чого, висушені зразки були охолоджені у сушильній печі. Висушений пігмент розламували у мікророзмельювачі та, потім, перемішували з водою у високошвидкісному диспергаторі.

Використовуючи спосіб Х-променевої тарілчастої центрифуги був виміряний розподіл частинок за розміром. Середній розмір частинок був 0,30 мкм з ГСВ 1,33.

Отже, це задовольняє бажаним критеріям середнього розміру частинок (при вимірюванні з використанням Х-променевої тарілчастої відцентрової системи Брукхевен ВІ-XDCW) в межах від 0,29 до 0,32 мкм, з геометричним стандартним відхиленням 1,45.

На Фігурі 3 зображена оптична мікрофотографія концентрованої дисперсії після обробки та сушіння.

На Фігурі 4 зображений графік, що показує розподіл частинок за розміром для концентрованої дисперсії після обробки та сушіння.

Можна побачити, що 90 мас. % або більше частинок мають розмір частинок, який є нижчим ніж 0,43 мкм та 99 мас. % або більше частинок мають розмір (діаметр) частинок, який є нижчим ніж 1,12 мкм.

Отже, це задовольняє бажані критерії, що 90 мас. % або більше частинок мають розмір частинок, який є нижчим ніж 0,5 мкм та, що 99 мас. % або більше частинок мають розмір частинок, який є нижчим ніж 1,5 мкм.

Порівняльний приклад 1а

Реактор випуску дисперсії подрібненого дрібнозернистого середовища був взятий з виробничого потоку процесу хлорування рутилу. Цю дисперсію довели до концентрації близько 390 г/л діоксиду титану у воді.

Цю дисперсію промивали шляхом розбавлення на Axium 250 L "Ультрафільтраційній експериментальній установці" з використанням "Koch SUPER-COR®» трубчастих мембран, з площею мембрани 6,6 м². Це промивання зменшило електропровідність дисперсії від 3,5 мСм/см до 1 мСм/см.

Після чого, ця промита дисперсія була концентрована до 1100 г/л з використанням "Koch ABCOR-FEG" трубчастих мембран.

Розподіл частинок за розміром для цієї концентрованої дисперсії був виміряний використовуючи Х-променеву тарілчасту центрифугу. Частинок у дисперсії мали середній розмір частинок 0,30 мкм та геометричний стандарт відхилення (ГСВ) 1,33.

На фігурі 1 зображено графік, що показує розподіл частинок за розміром для концентрованої дисперсії перед обробкою.

На фігурі 2 зображена оптична мікрофотографія концентрованої дисперсії перед обробкою.

Обробка виконувалася не використовуючи силан.

Необроблена силаном дисперсія була висушена у Memmert печі при 105 °С протягом 4 годин 15 хвилин.

Після чого, висушені зразки були охолоджені у сушильній печі. Висушений пігмент розламували у мікророзмельювачі та, потім, перемішували з водою у високошвидкісному диспергаторі.

Використовуючи спосіб Х-променевої тарілчастої центрифуги був виміряний розподіл частинок за розміром. Середній розмір частинок був 0,35 мікрон, з ГСВ 1,38.

Отже, це не задовольняє бажаним критеріям середнього розміру частинок (при вимірюванні з використанням Х-променевої тарілчастої відцентрової системи Брукхевен ВІ-XDCW) в межах від 0,29 до 0,32 мкм.

На фігурі 5 зображено графік, що показує розмір частинок з розподілом частинок за розміром для концентрованої дисперсії після сушіння.

Можна побачити, що 90 мас. % або більше частинок мають розмір частинок, який є нижчим ніж 0,56 мкм.

Отже, це не задовольняє бажаним критеріям, що 90 мас. % або більше частинок мають розмір частинок нижче, ніж 0,5 мікрон.

На фігурі 6 зображений оптичний мікроснімок концентрованої дисперсії після сушіння.

Висновки

Можна побачити, що обробка силаном відповідно до винаходу, як у Прикладі 1, приводить до висушеного зразку, що має бажані характеристики частинок за розміром, які були дуже схожі

на ті частинки в дисперсії перед обробкою та сушінням. Висушені частинки задовольняють всі три описані вище бажаних критерію від (а) до (с).

В той же час, висушений зразок у Порівняльному прикладі 1а, де не була здійснена обробка силаном на дисперсії перед сушінням, має більш високий середній розмір частинок та більше геометричне стандартне відхилення для розподілу частинок за розміром. Крім того, він має довший "хвіст", з більшою пропорцією частинок великого розміру. Він не задовольняє всіх трьох описаних вище бажаних критеріїв від (а) до (с).

Таким чином, обробка силаном відповідно до винаходу приводить до висушених частинок з діоксиду титану, які безпосередньо мають хороші характеристики частинок за розміром, без необхідності використання стадії тонкого подрібнення. Коли обробка силаном не виконується, висушені частинки з діоксиду титану не будуть мати хороших характеристик частинок за розміром та, отже, необхідно буде здійснити стадію тонкого подрібнення висушеного продукту перш ніж він може бути використаний у вигляді пігментного продукту, такого як фарба або продукт типографічної фарби, або подібне.

15 Приклад 2

Реактор випуску дисперсії подрібненого дрібнозернистого середовища був взятий з виробничого потоку процесу хлорування рутилу. Цю дисперсію довели до концентрації близько 390 г/л діоксиду титану у воді.

20 Цю дисперсію промивали шляхом розбавлення на Axium 250 L "Ультрафільтраційній експериментальній установці" з використанням "Koch SUPER-COR®" трубчастих мембран, з площею мембрани 6,6 м². Це промивання зменшило електропровідність дисперсії від 3,5 мСм/см до 1 мСм/см.

Концентрація TiO₂ всередині дисперсії була доведена до 350 г/л шляхом розбавлення.

25 Після чого частинки покривали. У зв'язку з цим рН дисперсії була доведена до 10 та її температура була збільшена до 90 °С. До дисперсії додавали силікат натрію протягом 45 хвилин та допускали перемішування протягом 30 хвилин. Додатковий шар SiO₂ був 1,5 мас. % на TiO₂. рН дисперсії був зменшений з 10 до 8 протягом 90 хвилин за допомогою додавання сірчаної кислоти. Після чого, дисперсія була охолоджена до кімнатної температури.

30 Після цієї стадії покривання дисперсію промивають до 1 мСм/см та, потім концентрують до 1000 г/л з використанням "Koch SUPER-COR®" мембрани. Після чого, використовуючи Х-променеву тарілчасту центрифугу вимірювали розподіл частинок за розміром. Дисперсія мала розмір частинок 0,31 мкм та ГСВ 1,39. Таким чином, процес покриття не змінює частинки за розміром частинок діоксиду титану в дисперсії.

35 Ця 1,5 % SiO₂ покрита та концентрована дисперсія (1000 г/л) була перемішана протягом 37,5 хвилин з метоксиполіетиленглікольним силаном з молекулярною формулою CH₃(OCH₂CH₂)₉-12O(CH₂)₃Si(OCH₃)₃ ("9-12 метоксиполіетиленгліколь"). Додатковий шар з силану був 2 мас. % на TiO₂. рН суміші був 7,25 та температура була 37,5 °С.

Після обробки метоксиполіетиленглікольним силаном дисперсія була висшена Memmert печі при 105 °С протягом 4 годин 15 хвилин.

40 Після чого, висушені зразки були охолоджені у сушильній печі. Висушений пігмент розламували у мікророзмельювачі та, потім перемішували з водою у високошвидкісному диспергаторі.

Використовуючи спосіб Х-променевої тарілчастої центрифуги був виміряний розподіл частинок за розміром. Розмір частинок був 0,31 мкм, з ГСВ 1,43.

45 Отже, це задовольняє бажані критерії середнього розміру частинок (при вимірюванні з використанням Х-променевої тарілчастої відцентрової системи Брукхевен BI-XDCW) в межах від 0,29 до 0,32 мкм, з геометричним стандартним відхиленням 1,45.

Порівняльний приклад 2а

50 Реактор випуску дисперсії подрібненого дрібнозернистого середовища був взятий з виробничого потоку процесу хлорування рутилу. Цю дисперсію довели до концентрації близько 390 г/л діоксиду титану у воді.

55 Цю дисперсію промивали шляхом розбавлення на Axium 250 L "Ультрафільтраційній експериментальній установці" з використанням "Koch SUPER-COR®" трубчастих мембран, з площею мембрани 6,6 м². Це промивання зменшило електропровідність дисперсії від 3,5 мСм/см до 1 мСм/см.

Концентрація TiO₂ всередині дисперсії була доведена до 350 г/л шляхом розбавлення.

Після чого частинки покривали. У зв'язку з цим рН дисперсії була доведена до 10 та її температура була збільшена до 90 °С. До дисперсії додавали силікат натрію протягом 45 хвилин та допускали перемішування протягом 30 хвилин. Додатковий шар SiO₂ був 1,5 мас. %

на TiO_2 . рН дисперсії був зменшений з 10 до 8 протягом 90 хвилин шляхом додавання сірчаної кислоти. Після чого, дисперсія була охолоджена до кімнатної температури.

Після цієї стадії покривання дисперсію промивають до 1 мСм/см та, потім концентрують до 1000 г/л з використанням "Koch SUPER-COR®" мембрани. Після чого, використовуючи Х-променеву тарілчасту центрифугу був виміряний розподіл частинок за розміром. Дисперсія мала розмір частинок 0,31 мкм та ГСВ 1,39. Таким чином, процес покриття не змінює частинки за розміром частинок діоксиду титану в дисперсії.

Обробка виконувалася не використовуючи силан.

Необроблена силаном дисперсія, була висушена у Memmert печі при 105 °С протягом 4 годин 15 хвилин.

Після чого, висушені зразки були охолоджені у сушильній печі. Висушений пігмент розламували у мікророзмельювачі та, потім перемішували з водою у високошвидкісному диспергаторі.

Використовуючи спосіб Х-променевої тарілчастої центрифуги вимірювали розподіл частинок за розміром. Середній розмір частинок був 0,41 мкм з ГСВ 1,87.

Отже, це не задовольняє бажаним критеріям середнього розміру частинок (при вимірюванні з використанням Х-променевої тарілчастої відцентрової системи Брукхевен BI-XDCW) від 0,29 до 0,32 мкм, з геометричним стандартним відхиленням нижчим ніж 1,45.

Порівняльний приклад 2б

Реактор випуску дисперсії подрібненого дрібнозернистого середовища був взятий з виробничого потоку процесу хлорування рутилу. Цю дисперсію довели до концентрації близько 390 г/л діоксиду титану у воді.

Цю дисперсію промивали шляхом розбавлення на Axium 250 L "Ультрафільтраційній експериментальній установці" з використанням "Koch SUPER-COR®" трубчастих мембран, з площею мембрани 6,6 м². Це промивання зменшило електропровідність дисперсії від 3,5 мСм/см до 1 мСм/см.

Концентрація TiO_2 всередині дисперсії була доведена до 350 г/л шляхом розбавлення.

Після чого частинки покривали. У зв'язку з цим рН дисперсії була доведена до 10 та її температура була збільшена до 90 °С. До дисперсії додавали силікат натрію протягом 45 хвилин та допускали перемішування протягом 30 хвилин. Додатковий шар SiO_2 був 1,5 мас. % на TiO_2 . рН дисперсії був зменшений з 10 до 8 протягом 90 хвилин шляхом додавання сірчаної кислоти. Після чого, дисперсія була охолоджена до кімнатної температури.

Після цієї стадії покривання дисперсію промивають до 1 мСм/см та, потім концентрують до 1000 г/л з використанням "Koch SUPER-COR®" мембрани. Після чого, використовуючи Х-променеву тарілчасту центрифугу був виміряний розподіл частинок за розміром. Дисперсія мала розмір частинок 0,308 мкм та ГСВ 1,393. Таким чином, процес покриття не змінює частинки за розміром частинок діоксиду титану в дисперсії.

Обробка виконувалася не використовуючи силан.

Після чого, матеріал був висушений розпиленням та тонко подрібнений за один прохід. Розподіл частинок за розміром був виміряний з використанням способу Х-променевої тарілчастої центрифуги.

Матеріал тонко подрібнений за один прохід мав розмір частинок 0,34 мкм з ГСВ 1,37.

Отже, це не задовольняє бажаним критеріям середнього розміру частинок (при вимірюванні з використанням Х-променевої тарілчастої відцентрової системи Брукхевен BI-XDCW) від 0,29 до 0,32 мкм, з геометричним стандартним відхиленням нижчим ніж 1,45, як середній розмір частинок занадто великий.

Матеріал тонко подрібнений за два проходи мав розмір частинок 0,332 з ГСВ 1,35.

Таким чином, хоча як розмір частинок, так і ГСВ зменшуються, це як і раніше не задовольняє бажаному критерію середнього розміру частинок (при вимірюванні з використанням Х-променевої тарілчастої відцентрової системи Брукхевен BI-XDCW) від 0,29 до 0,32 мкм, з геометричним стандартним відхиленням нижчим ніж 1,45, як середній розмір частинок все ще занадто великий.

Висновки

Можна побачити, що обробка силаном відповідно до винаходу, як у Прикладі 2, приводить до покритого та висушеного зразку, що має бажані характеристики частинок за розміром. Висушені частинки задовольняють всі описані вище бажані критерії від (а) до (с). Критерії (b) та (с) не були випробувані у цьому прикладі.

В той же час, покритий та висушений зразок у Порівняльному прикладі 2а, де не була здійснена обробка силаном на дисперсії перед сушінням, мав більш високий середній розмір частинок та збільшене геометричне стандартне відхилення для розподілу частинок за розміром.

Він не задовольняє описаному вище бажаному критерію (а). Критерії (b) та (c) не були випробувані у цьому прикладі.

До того ж, покритий та висушений зразок у Порівняльному прикладі 2б, де не була здійснена обробка силаном на дисперсії перед сушінням, мав більш високий середній розмір частинок, ніж у Прикладі 2, навіть після тонкого подрібнення. Він не задовольняє описаному вище бажаному критерію (а). Критерії (b) та (c) не були випробувані у цьому прикладі.

Тому, хоча застосування тонкого подрібнення після стадії сушіння безумовно зменшує середній розмір частинок та геометричне стандартне відхилення для розподілу частинок за розміром, воно не зменшує обидва ці значення до рівнів, які можуть бути досягнуті, використовуючи обробку силаном відповідно до цього винаходу.

Таким чином, обробка силаном відповідно до винаходу приводить до покритих та висушених частинок діоксиду титану, які безпосередньо мають хороші характеристики частинок за розміром, без потреби у використанні стадії тонкого подрібнення. Коли обробка силаном не виконується, покриті та висушені частинки діоксиду титану не мають достатньо хороших характеристик частинок за розміром. Навіть коли була виконана стадія тонкого подрібнення сухого продукту, хоча характеристики частинок за розміром були значно поліпшені, середній розмір частинок буде як і раніше потребувати додаткового зниження до того, як продукт був би ідеальним для використання в утворенні пігментного продукту, такого як фарба або продукт типографічної фарби, або подібного.

Приклад 3

Основоючись на Прикладах 1 та 2 були додатково проведені дослідження, використовуючи три різних силани:

- $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_3\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ("3 метоксиполіетиленгліколь")
- $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{6-9}\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ("6-9 метоксиполіетиленгліколь")
- $\text{CH}_3(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{9-12}\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ ("9-12 метоксиполіетиленгліколь")

Були також проведені випробування із застосуванням різних кількостей силану, з додатковими шарами від 1,00 % до 3,00 % (мас. % силану на TiO_2).

Також частинку діоксиду титану покривали (як у Прикладі 1) або не покривали 1,5 % SiO_2 (як у Прикладі 2).

Використовуючи спосіб X-променевої тарілчастої центрифуги вимірювався розподіл частинок за розміром.

Розмір частинок та результати ГСВ наведені у Таблиці 1.

Таблиця 1

Експеримент	Покриття	Силан	Теоретичний силан на TiO_2 (мас. %)	Середній розмір частинок (мкм)	ГСВ
3a	Відсутнє	3 метоксиполіетиленгліколь	1,00	0,27	1,34
3b	Відсутнє	3 метоксиполіетиленгліколь	2,00	0,29	1,33
3c	Відсутнє	3 метоксиполіетиленгліколь	3,00	0,30	1,33
3d	Відсутнє	6-9 метоксиполіетиленгліколь	1,00	0,30	1,34
3e	Відсутнє	6-9 метоксиполіетиленгліколь	2,00	0,30	1,33
3f	Відсутнє	6-9 метоксиполіетиленгліколь	2,99	0,31	1,33
3g	Відсутнє	9-12 метоксиполіетиленгліколь	1,00	0,30	1,35
3h	Відсутнє	9-12 метоксиполіетиленгліколь	2,00	0,31	1,33
3i	Відсутнє	9-12 метоксиполіетиленгліколь	3,00	0,30	1,33
3j	1,5 % SiO_2	3 метоксиполіетиленгліколь	2,00	0,29	1,39
3k	1,5 % SiO_2	6-9 метоксиполіетиленгліколь	3,00	0,29	1,38
3l	1,5 % SiO_2	9-12 метоксиполіетиленгліколь	2,00	0,31	1,43
3m	1,5 % SiO_2	9-12 метоксиполіетиленгліколь	3,00	0,29	1,39

Середній розмір частинок (при вимірюванні з використанням X-променевої тарілчастої відцентрової системи Брукхевен BI-XDCW) знаходиться в межах від 0,290 до 0,313 мкм з ГСВ, який знаходиться в межах від 1,33 до 1,43.

Це відповідає бажаному середньому розміру частинок від 0,29 до 0,32 мкм та бажаному геометричному стандартному відхиленню нижчому, ніж 1,45.

Загалом, може бути потрібна обробка трохи вищої кількості силану для покритого продукту, щоб гарантувати досягнення як бажаного середнього розміру частинок, так і бажаного геометричного стандартного відхилення.

Висновки

Можна побачити, що одержують хороші результати для всіх випробуваних силанів, при всіх рівнях обробки та незалежно від того чи покриті частинки, чи ні.

Таким чином, обробка силаном за даним винаходом забезпечує засіб для досягнення бажаних характеристик частинок за розміром, наприклад, бажаного середнього розміру частинок та бажаного геометричного стандартного відхилення, без потреби у стадії тонкого подрібнення після того, як були висушені частинки діоксиду титану.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб приготування сухого продукту з діоксиду титану, який включає стадії, на яких:
 - забезпечують дисперсію, що містить частинки діоксиду титану, де дисперсія містить частинки діоксиду титану, які відповідають одному або більше з наступних критеріїв розміру:
 - а) середній розмір частинок, визначений за допомогою рентгенівської дискової відцентрової системи Бруккейвен BI-XDCW, становить від 0,29 до 0,32 мкм, з геометричним стандартним відхиленням менше ніж 1,45,
 - б) 90 мас. % або більше частинок мають розмір частинок менше ніж 0,5 мкм;
 - в) 99 мас. % або більше частинок мають розмір частинок менше ніж 1,5 мкм;
 - обробляють частинки діоксиду титану силаном за формулою (I):

$$R''(OR^I)_aORSiX_3, (I)$$
 де
 R є двовалентною C_{1-24} органічною групою, яка зв'язана вуглецем з атомом кремнію,
 R^I є C_{2-6} алкіловою групою,
 R'' вибраний з: C_{1-4} алкілової групи і алкілефірної групи формули $(CH_3)(OCH_2)_m-$, де m являє собою ціле число від 1 до 10,
 X є гідролізувальною групою, і
 a є числом, що має значення від 3 до 150;
 потім
 - сушать дисперсію, забезпечуючи сухий продукт з діоксиду титану.
2. Спосіб приготування упакованого продукту, який містить матеріал у вигляді частинок з діоксиду титану, що міститься всередині пакувальної ємності, спосіб включає стадії, на яких:
 - забезпечують дисперсію, що містить частинки діоксиду титану, де дисперсія містить частинки діоксиду титану, які відповідають одному або більше з наступних критеріїв розміру:
 - а) середній розмір частинок, при визначенні з допомогою рентгенівської дискової відцентрової системи Бруккейвен BI-XDCW, становить від 0,29 до 0,32 мкм, з геометричним стандартним відхиленням менше ніж 1,45,
 - б) 90 мас. % або більше частинок мають розмір частинок менше ніж 0,5 мкм;
 - в) 99 мас. % або більше частинок мають розмір частинок менше ніж 1,5 мкм;
 - обробляють частинки діоксиду титану силаном за формулою (I), як визначено у пункті 1;
 - потім
 - сушать дисперсію для забезпечення сухого продукту з діоксиду титану;
 - потім
 - вміщують сухий продукт з діоксиду титану всередині пакувальної ємності.
3. Спосіб за пунктом 2, де сухий продукт з діоксиду титану тонко не подрібнюють перед стадією вміщення сухого продукту з діоксиду титану у пакувальну ємність.
4. Спосіб приготування пігментного продукту, який містить матеріал у вигляді частинок з діоксиду титану, диспергований у носії, спосіб включає стадії, на яких:
 - забезпечують дисперсію, що містить частинки діоксиду титану, де дисперсія містить частинки діоксиду титану, які відповідають одному або більше з наступних критеріїв розміру:
 - а) середній розмір частинок, при визначенні з допомогою рентгенівської дискової відцентрової системи Бруккейвен BI-XDCW, становить від 0,29 до 0,32 мкм, з геометричним стандартним відхиленням менше ніж 1,45,
 - б) 90 мас. % або більше частинок мають розмір частинок менше ніж 0,5 мкм;
 - в) 99 мас. % або більше частинок мають розмір частинок менше ніж 1,5 мкм;
 - обробляють частинки діоксиду титану силаном за формулою (I), як визначено у пункті 1;
 - потім
 - сушать дисперсію, забезпечуючи сухий продукт з діоксиду титану;

потім

- диспергують сухий продукт з діоксиду титану всередині носія.

5. Спосіб за пунктом 4, в якому сухий продукт з діоксиду титану тонко не подрібнюють перед стадією диспергування сухого продукту з діоксиду титану всередині носія.

5 6. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-5, в якому дисперсію з частинок діоксиду титану концентрують до того, як їх сушать.

7. Застосування силану за формулою (I), як визначено у пункті 1, для одержання сухого продукту з діоксиду титану, який легко диспергується всередині носія, для одержання пігментного продукту, що містить частинки з діоксиду титану, де частинки діоксиду титану

10 відповідають одному або більше з наступних критеріїв розміру:

а) середній розмір частинок (коли визначається з допомогою рентгенівської дискової відцентрової системи Брукхейвен ВІ-XDCW) становить від 0,29 до 0,32 мкм, з геометричним стандартним відхиленням менше ніж 1,45,

b) 90 мас. % або більше частинок мають розмір частинок (діаметр), менший ніж 0,5 мкм;

15 c) 99 мас. % або більше частинок мають розмір частинок (діаметр), менший ніж 1,5 мкм.

8. Застосування за пунктом 7, в якому силан використовують для одержання сухого продукту з діоксиду титану, який легко диспергується всередині носія, для одержання пігментного продукту без пігментних частинок з діоксиду титану, які мають бути тонко подрібнені.

9. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-6 або застосування за будь-яким з пунктів 7 або 8, в якому частинки діоксиду титану покривають до того, як їх оброблюють силаном за формулою (I).

10. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-6 або 9 або застосування за будь-яким з пунктів 7-9, в якому R є розгалуженою або нерозгалуженою двовалентною зв'язувальною групою, вибраною з: C₁₋₂₀алкіленової, C₂₋₂₀алкеніленової та C₁₋₂₀алкоксиленової групи.

11. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-6 або 9, або 10 або застосування за будь-яким з пунктів 7-10, в якому R¹ є C_{2-41,2}-алкіленовою групою, яка може бути розгалуженою або нерозгалуженою.

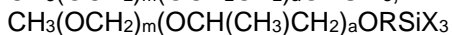
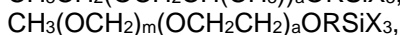
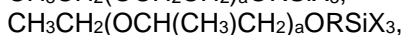
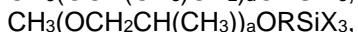
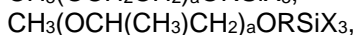
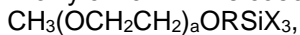
12. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-6 або 9-11 або застосування за будь-яким з пунктів 7-11, в якому X вибирають з: галогенної групи; C₁₋₂₀алкоксильної групи; алкоксіалкоксильної групи, в якій кінцевий алкіл містить від 1 до 10 атомів вуглецю та внутрішній алкілен містить від 2 до 20 атомів вуглецю; C₂₋₈ацилоксигрупи та C₆₋₂₀арилоксигрупи.

13. Спосіб або застосування за пунктом 12, в якому X вибирають з Cl, Br та розгалужених або нерозгалужених C₁₋₈алкоксигруп.

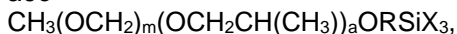
14. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-6 або 9-13 або застосування за будь-яким з пунктів 7-13, де a є числом, що має середнє значення від 3 до 100.

15. Спосіб або застосування за пунктом 14, де a є числом, що має середнє значення від 3 до 50.

35 16. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-6 або 9-15 або застосування за будь-яким з пунктів 7-15, в якому силан являє собою:



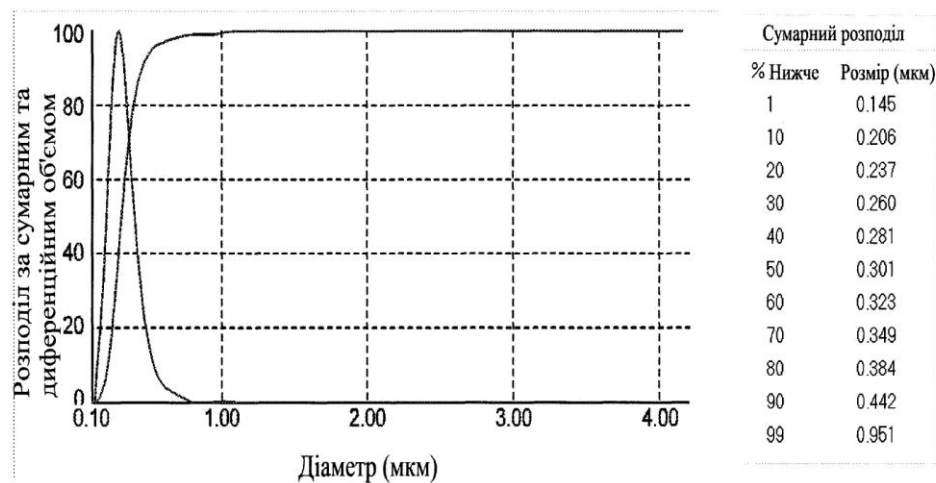
45 або



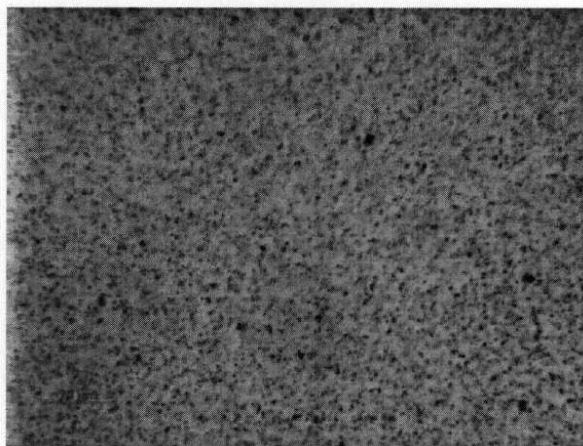
де a є числом, що має середнє значення від 3 до 50; m є числом від 1 до 10; X вибирають з Cl, Br та розгалужених або нерозгалужених C₁₋₄алкоксигруп; R є розгалуженою або

нерозгалуженою двовалентною зв'язувальною групою, вибраною з C₁₋₁₂алкіленової групи, C₂₋₁₂алкініленової групи та C₁₋₁₂алкоксиленової групи.

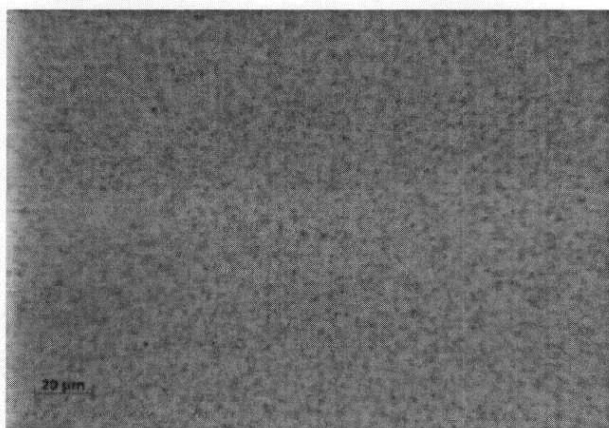
50 17. Спосіб за будь-яким з пунктів 1-6 або 9-16 або застосування за будь-яким з пунктів 7-16, в якому силан забезпечують з рівнем додавання від 0,05 до 25 мас. % на частинках діоксиду титану.



Фіг. 1



Фіг. 2



Фіг. 3

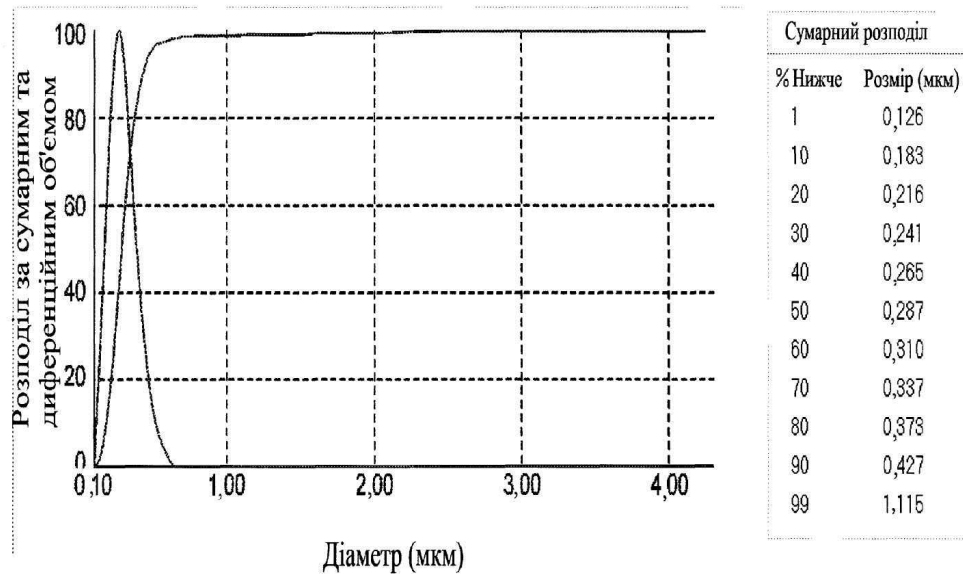


Fig. 4

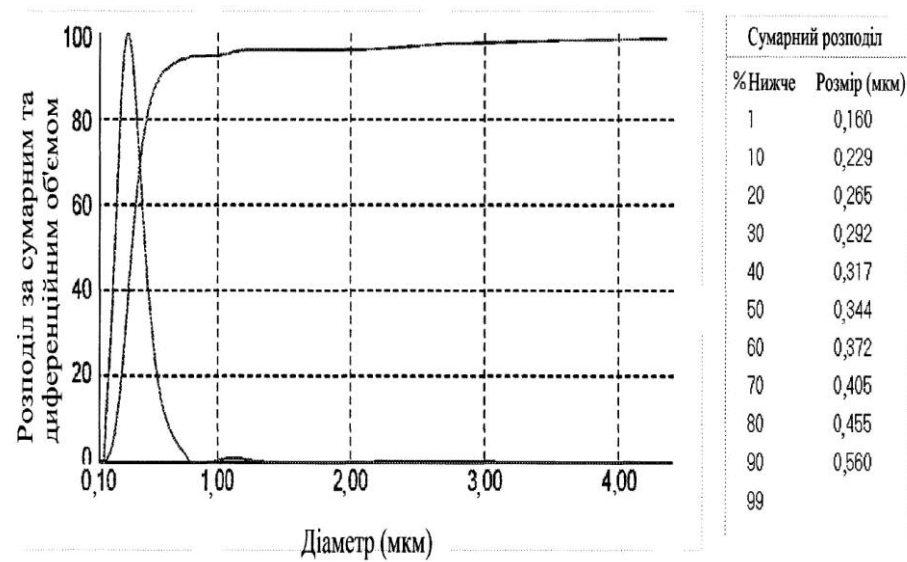


Fig. 5

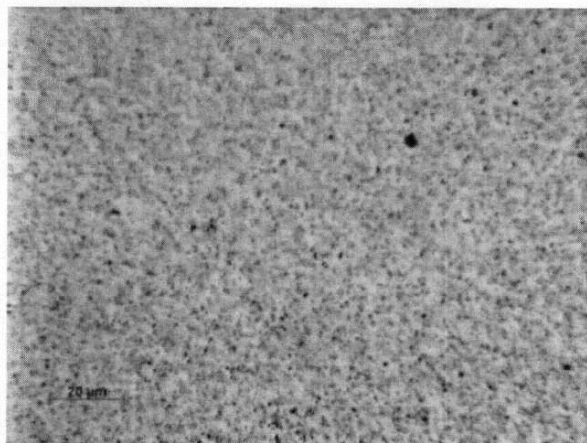


Fig. 6

Комп'ютерна верстка Л. Бурлак

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601