



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 121972

(13) C2

(51) МПК

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2017 00884
(22) Дата подання заявки: 24.07.2015
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.08.2020
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 14002863.0
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції: 18.08.2014
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку: ЕР
(41) Публікація відомостей про заявку: 10.05.2017, Бюл.№ 9
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.08.2020, Бюл.№ 16
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ: РСТ/ЕР2015/001537, 24.07.2015

(72) Винахідник(и):
Бейєр Норберт (DE),
Фідальго-Естевез Джуд-Регінаулд (DE),
Фрам Гейко (DE),
Блюемель Зігфрід (DE)
(73) Власник(и):
КРОНОС ІНТЕРНАЦЬЙОНАЛЬ, ІНК.,
Peschstrasse 5, 51373 Leverkusen, Germany (DE)
(74) Представник:
Шпакович Тетяна Іванівна, реєстр. №240
(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
WO 2006/012950 A1, 09.02.2006
JP 2003212722 A, 30.07.2003
US 3650793 A, 21.03.1972

(54) СПОСІБ ВКРИВАННЯ ПОВЕРХНІ НЕОРГАНІЧНИХ ЧАСТИНОК ДІОКСИДОМ КРЕМНІЮ ТА ПРИНАЙМНІ ЩЕ ОДНІЄЮ НЕОРГАНІЧНОЮ СПОЛУКОЮ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу вкривання поверхні неорганічних частинок у водній фазі, зокрема пігментних частинок діоксиду титану, щільною оболонкою з діоксиду кремнію та принаймні ще однієї неорганічної сполуки, зокрема оксиду алюмінію, причому оболонка значною мірою складається з окремих шарів, причому спосіб характеризується тим, що після нанесення шару діоксиду кремнію частинки відокремлюють від суспензії, промивають і піддають тепловій обробці перед наступним суспендуванням знову у водну суспензію і вкривають принаймні ще однією неорганічною сполукою.

UA 121972 C2

Галузь винаходу

Винахід стосується способу вкривання поверхні неорганічних частинок, зокрема, пігментних частинок діоксиду титану, щільною оболонкою з діоксиду кремнію та принаймні ще однієї неорганічної сполуки, зокрема, оксиду алюмінію.

5 Рівень техніки

Неорганічні частинки, зокрема, неорганічні пігментні частинки, часто піддають поверхневій обробці з метою модифікації певних властивостей, таких, як поверхневий заряд, диспергувальні властивості, стійкість до кислоти або світлостійкість. Завдяки його високому коефіцієнтові заломлення, зокрема, діоксид титану є високоякісним пігментом, який має широке застосування, наприклад, у покриттях, пластиках або волокнах та папері. Однак діоксид титану є фотоактивним у тому сенсі, що на поверхні утворюються вільні радикали через електронно-діркові пари в результаті впливу ультрафіолетових променів. Ці вільні радикали можуть вступати у реакції з речовинами, присутніми у навколишній матриці, що може призводити до руйнування матриці.

15 Традиційним способом зниження фотоактивності частинок діоксиду титану, тобто, підвищення їх фотохімічної стійкості, є вкривання частинок якомога щільнішим аморфним шаром діоксиду кремнію, так званою "щільною оболонкою", призначеною для перешкоджання утворенню вільних радикалів на поверхні. Однак також відомо, що щільна оболонка з SiO_2 забезпечує забарвлювальну здатність (TS), блиск та диспергованість пігментних частинок. З цієї
20 причини пігментні частинки традиційно обробляють оксидом алюмінію після застосування щільної оболонки SiO_2 .

Крім того, з існуючого рівня техніки відомі різні способи додаткового поліпшення поверхневої обробки щільною оболонкою з діоксиду кремнію та оксиду алюмінію. Наприклад, у документі DE 1 467 492 A розкривається спосіб поліпшення забарвлювальної здатності, блиску, а також
25 фотохімічної стійкості оксиду титану, згідно з яким поверхню пігментних частинок двічі вкривають SiO_2 та Al_2O_3 і наприкінці піддають тепловій обробці при 700°C .

Зазвичай передбачається, що поліпшення забарвлювальної здатності, блиску та дисперсності пігментів при наявності щільної оболонки SiO_2 з наступною обробкою Al_2O_3 забезпечується зміною властивостей поверхні - дзета-потенціалу та/або ізоелектричної точки (IET). Загальновідомим є те, що ізоелектрична точка поверхні оксиду алюмінію має значення pH
30 приблизно 9, на відміну від поверхонь діоксиду кремнію, ізоелектрична точка яких має значення pH приблизно 2. Однак аналізи поверхні показують, що відомі способи послідовного осадження внутрішнього щільного шару SiO_2 та зовнішнього шару Al_2O_3 не дають чітко розділених шарів. Натомість Al_2O_3 включається у шар SiO_2 , таким чином, щоб утворювався змішаний шар з SiO_2
35 та Al_2O_3 . Це виявлення підтверджується результатами вимірювань дзета-потенціалу та ізоелектричної точки частинок. Ізоелектрична точка поверхонь пігменту, які забезпечуються щільною оболонкою SiO_2 і потім обробляються Al_2O_3 , зазвичай має значення pH, нижче за 9.

Таким чином, існує потреба у способі, за допомогою якого окремі шари неорганічних сполук можуть наноситись на поверхню неорганічних частинок, які мають щільну оболонку SiO_2 .

40 Фігури

Фігура 1: є лінійною EDX-розгорткою зразка згідно з порівняльним прикладом.

Фігура 2: є лінійною EDX-розгорткою зразка згідно з прикладом 4.

Мета та короткий опис винаходу

Мета винаходу полягає у забезпеченні способу, за допомогою якого поверхня неорганічних
45 частинок може забезпечуватися щільним шаром діоксиду кремнію та принаймні ще одним, окремим шаром неорганічної сполуки. Зокрема, ця мета полягає у нанесенні якомога чистішого безперервного шару Al_2O_3 як кінцевого шару на поверхню пігментних частинок діоксиду титану, які попередньо були забезпечені щільною оболонкою SiO_2 .

Ця мета досягається завдяки способові поверхневої обробки неорганічних частинок у
50 водному розчині щільним шаром діоксиду кремнію та принаймні ще однією неорганічною сполукою, який характеризується тим, що після нанесення шару діоксиду кремнію частинки відокремлюють від суспензії, промивають і піддають тепловій обробці перед наступним суспендуванням знову у водну суспензію і вкривають принаймні ще однією неорганічною сполукою.

55 Інші переваги варіантів втілення винаходу описуються у залежних пунктах формули винаходу.

Опис винаходу

Усі описані нижче дані, які стосуються розміру у мкм і т. ін., концентрації у % за масою або %
60 за об'ємом, значення pH і т. ін., мають тлумачитись як такі, що також включають усі значення, що перебувають у діапазоні відповідної точності, який є відомим спеціалістам у даній галузі.

У контексті винаходу діоксид кремнію, оксид алюмінію та оксиди інших металів також означають відповідні водні форми, наприклад, гідроксиди, гідратовані оксиди і т. ін.

Спосіб згідно з винаходом ґрунтується на водній суспензії неорганічних частинок. Частинками є, наприклад, діоксид титану, оксид цирконію, оксид заліза та інші. Згідно з винаходом, перевага віддається пігментним частинкам, зокрема, пігментним частинкам діоксиду титану.

Пігментні частинки діоксиду титану виготовляють традиційними способами, наприклад, з застосуванням сульфатного процесу або хлоридного процесу. Середній розмір частинок зазвичай становить від 0,2 до 0,5 мкм.

Необроблені частинки суспендують у водну суспензію і піддають дезагломерації, в оптимальному варіанті - у змішувальному млині, з додаванням традиційного диспергатора у відповідних випадках.

Для нанесення щільної оболонки діоксиду кремнію суспензію традиційно доводять до значення рН у діапазоні від 10 до 12, після чого додають лужний розчин силікату. Значення рН після цього знижують до рівня, нижчого за 9, і діоксид кремнію осаджують. Відповідні процедури розкриваються, наприклад, у документі EP 1 771 519 B1. Ці способи є відомими спеціалістам у даній галузі.

В особливому варіанті втілення винаходу щільна оболонка SiO_2 містить інші іони металів, як описується, наприклад, у документах EP 1 771 519 B1 або WO 2007/085493 A2.

Згідно з винаходом, частинки відокремлюють від суспензії й промивають після осадження щільної оболонки SiO_2 на поверхню частинок.

Осаджена оболонка в оптимальному варіанті містить від 1,5 до 6 % за масою SiO_2 від загальної кількості частинок, зокрема, від 2 до 4 % за масою.

Потім частинки піддають тепловій обробці. Теплова обробка в оптимальному варіанті відбувається при температурах, які перевищують 100 °C, зокрема, від 200 °C до 850 °C, у найкращому варіанті - від 400 °C до 800 °C. Прикладами придатного обладнання, можуть бути традиційний пристрій, такий, як розпилювальна сушарка, сушильна піч, тарілчаста сушарка, вібраційна сушарка з псевдозрідженим шаром, муфельна піч або обертова піч. Тривалість теплової обробки коливається від кількох хвилин до кількох годин, залежно від вибраної температури та обладнання.

В особливому варіанті втілення винаходу частинки піддають тепловій обробці у два або більше етапів, наприклад, спочатку висушують при температурах > 100 °C, а потім піддають тепловій обробці при вищих температурах.

Пігментні частинки в оптимальному варіанті спочатку висушують у розпилювальній сушарці, а потім піддають тепловій обробці у тарілчастій сушарці або муфельній печі.

Потім частинки знову суспендують у водну суспензію, піддають дезагломерації і принаймні один шар неорганічної сполуки наносять шляхом додавання відповідного сольового розчину та осадження відповідної сполуки на поверхню частинок відомими способами.

Вибрані неорганічні сполуки в оптимальному варіанті містять алюміній, елементи другої головної групи або підгруп або їх комбінації. Придатними, наприклад, є елементи з групи лантаноїдів.

Зокрема, іншу неорганічну сполуку вибирають з групи, яка включає оксиди, гідроксиди, карбонати, фосфати та сульфідні або їх комбінації.

В особливому варіанті втілення винаходу застосовують оксид алюмінію.

Перевагу віддають застосуванню алюмінату натрію як розчину солі металу для осадження оксиду алюмінію. Також придатними є сульфат алюмінію, хлорид алюмінію і т. ін. у кількості від 1 до 10 % за масою, зокрема, від 2 до 4 % за масою, в оптимальному варіанті застосовують розчин солі алюмінію, який розраховують як відсоток Al_2O_3 від загальної кількості частинок.

І нарешті, частинки відокремлюють від суспензії, промивають, висушують і, у відповідних випадках, тонко подрібнюють у відомий спосіб.

Приклади

Винахід детальніше описується на основі представлених нижче прикладів, хоча вони не обмежують обсягу винаходу.

Порівняльний приклад

Водну суспензію діоксиду титану як основний матеріал (одержаний з застосуванням хлоридного процесу) з концентрацією 450 г/л піддавали дезагломерації у піщовому млині, а потім доводили до значення рН 10 та концентрації 350 г/л TiO_2 . Після цього додавали розчин силікату натрію з концентрацією 100 г/л SiO_2 у кількості 2,8 % за масою, розрахований як SiO_2 відносно основного матеріалу TiO_2 , протягом 20 хвилин і при перемішуванні. Після цього додавали розчин оксихлориду титану з концентрацією 140 г/л TiO_2 у кількості 0,2 % за масою,

розрахований як TiO_2 відносно основного матеріалу TiO_2 , протягом 60 хвилин і при перемішуванні. Після цього додавали HCl (концентрація: 345 г/л), протягом 60 хвилин і при перемішуванні, у такій кількості, щоб досягалося значення рН 4, і протягом цього часу на поверхні частинок утворювався шар SiO_2 .

Після цього додавали розчин алюмінату натрію з концентрацією 260 г/л Al_2O_3 у кількості 2,3 % за масою, розрахований як Al_2O_3 відносно TiO_2 , одночасно з HCl , і за цих умов значення рН постійно залишається на рівні приблизно 4. Після цього додавали розчин алюмінату натрію з концентрацією 260 г/л Al_2O_3 у кількості 0,2 % за масою, розрахований як Al_2O_3 відносно TiO_2 , таким чином, щоб досягалося значення рН приблизно 5,7.

Тверді речовини після цього відокремлювали шляхом фільтрації, промивали холодною, повністю демінералізованою водою протягом 3 годин і висушували при 160 °C протягом 16 годин. І нарешті, частинки тонко подрібнювали у паровому млині при додаванні триметилпропану (TMP).

Частинки досліджували під скануючим електронним мікроскопом (SEM) і 30 нм лінійну EDX-розгортку записували перпендикулярно поверхні частинки, через ядро частинки та покриття частинки (Фігура 1).

Приклад 1

Так само, як у Порівняльному прикладі, за винятком того, що представлені нижче етапи процесу виконували між вкриванням SiO_2 та вкриванням Al_2O_3 :

Тверді речовини відокремлювали шляхом фільтрації й промивали холодною, повністю демінералізованою водою протягом 3 годин. Утворену на фільтрі пасту піддавали висушуванню розпиленням при температурі 160 °C.

Висушену розпиленням відкладену на фільтрі пасту після цього знову суспендували у водну суспензію з 450 г/л твердих речовин і піддавали дезагломерації у перемішувальному млині (PM5 з оттавським піском 20/30) з продуктивністю 10 кг/год, без установаження значення рН і без додавання диспергатора.

Суспензію TiO_2 після цього знову розводили до 350 г/л TiO_2 і доводили до значення рН 4. Потім процедуру продовжували з додаванням розчину алюмінату натрію.

Приклад 2

Такий самий, як Приклад 1, за винятком того, що після висушування розпиленням додатково здійснювали теплову обробку при 400 °C протягом 2 годин.

Приклад 3

Такий самий, як Приклад 1, за винятком того, що після висушування розпиленням додатково здійснювали теплову обробку при 800 °C протягом 1 години.

Приклад 4

Такий самий, як Приклад 1, за винятком того, що після висушування розпиленням додатково здійснювали теплову обробку при 800 °C протягом 4 годин.

Зразок з Прикладу 4 досліджували під скануючим електронним мікроскопом (SEM), і 30 нм лінійну EDX-розгортку записували перпендикулярно поверхні, через ядро частинки та покриття частинки (Фігура 2).

Випробування

Одержані зразки пігменту випробували на їхню забарвлювальну здатність (TS), середній розмір частинок (d_{50}), кислоторозчинність та ізоелектричну точку (IET). Відповідні значення вказуються у Таблиці.

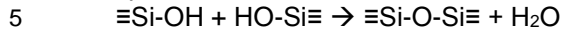
Таблиця

Зразок	Обробка	TS	d_{50}	Кислоторозчинність	IET
Приклад 1	Лише висушування	102	0,30 мкм	13 % за масою	8,5
Приклад 2	400 °C, 2 год	101	0,32 мкм	4 % за масою	8,8
Приклад 3	800 °C, 1 год	103	0,31 мкм	3 % за масою	8,7
Приклад 4	800 °C, 4 год	101	0,32 мкм	2 % за масою	8,8
Порівняльний приклад	-	98	0,33 мкм	13 % за масою	8,1

Результати випробувань (Таблиця) показують, що кислоторозчинність пігменту, який обробляли згідно з винаходом, демонструє помітне зниження зі збільшенням температури та/або тривалості теплової обробки. Ізоелектрична точка (IET) показує паралельний зсув у напрямку вищих значень рН, в результаті чого поліпшується дисперсність частинок. Водночас

теплова обробка забезпечує поліпшення забарвлювальної здатності (TS) при збереженні середнього розміру частинок.

Передбачається, що теплова обробка великою мірою має видаляти гідроксильні групи на поверхні щільної оболонки SiO_2 згідно з таким рівнянням:



Випарювання води під час теплової обробки завершує конденсацію поверхневих силанольних груп ($\equiv\text{Si-OH}$), і оболонка з SiO_2 згущується. Кислоторозчинність знижується. Згущення оболонки з SiO_2 перед остаточним осадженням алюмінію перешкоджає утворенню змішаного шару SiO_2 та Al_2O_3 . Натомість частинки, включені до SiO_2 , обгортаються щільним, здебільшого безперервним шаром Al_2O_3 . Утворення безперервного шару Al_2O_3 зсуває ізоелектричну точку в напрямку вищих значень pH, що, таким чином, забезпечує кращу дисперсність.

Дослідження з застосуванням скануючого електронного мікроскопа з лінійною EDX-розгорткою чітко показують, що традиційна процедура забезпечує зовнішній змішаний шар SiO_2 та Al_2O_3 (Фіг. 1: Порівняльний приклад), тоді як процедура згідно з винаходом забезпечує шар здебільшого чистого Al_2O_3 (Фіг. 2: Приклад 4).

Способи випробування

Забарвлювальна здатність (TS)

Забарвлювальну здатність вимірювали за допомогою випробування MAB. За цих умов пігмент, який підлягає випробуванню, включають до чорної пасти згідно з DIN 53165 на автоматичному розтирачі. Об'ємна концентрація пігменту становить 17 %. Утворену сіру пасту наносять на основу Morest chart і застосовують колориметр Hunter Colorimeter PD-9000 для визначення відбивної здатності шару у вологому стані. Отримані значення забарвлювальної здатності розглядають як внутрішній стандарт.

Середній розмір частинок d_{50}

Гранулометричний склад вимірювали за допомогою лазерної дифракції (Mastersizer 2000) і використовували для визначення значення d_{50} (медіанного значення розподілу за масою).

Кислоторозчинність

Суспензію 500 мг пігменту у 25 мл концентрованої сірчаної кислоти (96 % за масою) тримають при 175 °C протягом 60 хвилин. Після фільтрації розчинений TiO_2 у фільтраті визначають за допомогою ICP атомно-емісійної спектроскопії. Чим нижче концентрація розчиненого TiO_2 , тим щільнішою є оболонка з SiO_2 на поверхні пігменту.

Ізоелектрична точка (IET)

Ізоелектричну точку визначають на суспензіях діоксиду титану (концентрація 10% за масою) за допомогою ESA-зонда.

Дослідження з застосуванням скануючого електронного мікроскопа

Застосовували LEO 1530 VP з системою EDX від Messrs. Oxford.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб вкривання поверхні неорганічних частинок у водній суспензії окремим щільним шаром діоксиду кремнію та принаймні однією додатковою неорганічною сполукою, у якому здійснюють стадії:

наносять окремий щільний шар діоксиду кремнію на неорганічні частинки у водній суспензії;

відокремлюють частинки з зазначеної суспензії, промивають зазначені частинки, висушують і піддають тепловій обробці;

утворюють другу водну суспензію зазначених частинок;

вкривають частинки у другій суспензії принаймні одним додатковим окремим шаром неорганічної сполуки,

причому висушування виконують при температурі вище 100 °C, а теплову обробку виконують при вищій температурі від приблизно 200 °C до приблизно 850 °C.

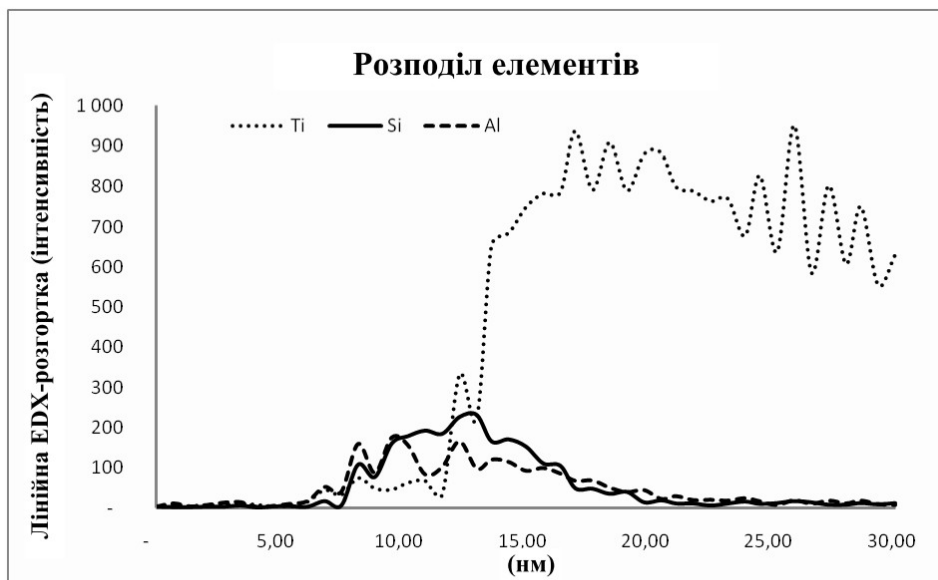
2. Спосіб за п. 1, у якому неорганічні частинки являють собою пігментні частинки.

3. Спосіб за п. 1 або п. 2, у якому неорганічні частинки являють собою пігментні частинки діоксиду титану.

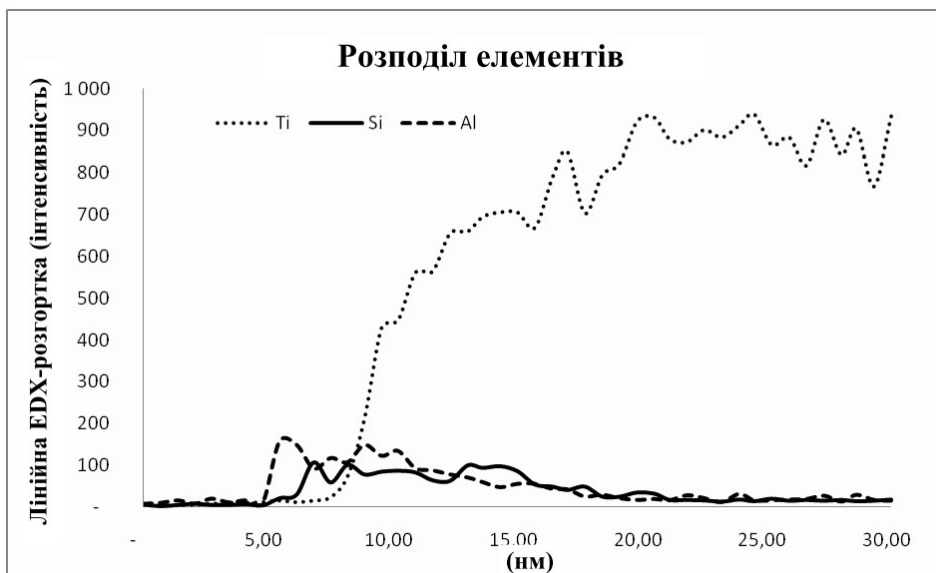
4. Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, у якому принаймні одна додаткова неорганічна сполука містить алюміній, елементи другої головної групи або підгруп, окремо або в комбінації.

5. Спосіб за п. 4, у якому принаймні одна додаткова неорганічна сполука містить елементи з групи лантаноїдів.

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, у якому принаймні одну додаткову неорганічну сполуку вибирають з групи, яка включає оксиди, гідроксиди, карбонати, фосфати та сульфідиди, та їх комбінації.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, у якому одна додаткова неорганічна сполука являє собою оксид алюмінію.
8. Спосіб за будь-яким з пп. 1-7, у якому теплову обробку здійснюють у розпилювальній сушарці, тарілчастій сушарці, вібраційній сушарці з псевдозрідженим шаром, муфельній печі або обертовій печі.



Фіг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

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