



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 122876

(13) C2

(51) МПК

C09C 1/36 (2006.01)

C09C 3/06 (2006.01)

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

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2018 04157	(72) Винахідник(и):	Бейєр Норберт (DE)
(22) Дата подання заявки:	09.01.2017	(73) Володілець (володільці):	КРОНОС ІНТЕРНАЦЬОНАЛЬ, ІНК., Patents & Literature, Peschstr. 5, 51373 Leverkusen, Germany (DE)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності:	14.01.2021	(74) Представник:	Шпакович Тетяна Іванівна, реєстр. №240
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	16000024.6	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	GB 1560944 A, 13.02.1980 WO 2014/078046 A1, 22.05.2014 EP 2942328 A1, 11.11.2015 DE 10332650 A1, 10.02.2005
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	08.01.2016		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	EP		
(41) Публікація відомостей про заявку:	10.10.2018, Бюл.№ 19		
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію:	13.01.2021, Бюл.№ 2		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/EP2017/000015, 09.01.2017		

(54) СПОСІБ ВКРИВАННЯ ПОВЕРХНІ ОСНОВИ

(57) Реферат:

Винахід стосується способу вкривання поверхні основи, такої, як неорганічні частинки, оксидом металу, згідно з яким досягається зменшена залежна від маси питома площа поверхні покриття з оксиду металу.

UA 122876 C2

Галузь винаходу

Винахід стосується способу вкривання поверхні основи, такої, як неорганічні частинки, оксидом металу, згідно з яким досягається зменшена залежна від маси питома площа поверхні покриття з оксиду металу. Зокрема, винахід стосується покриття поверхні пігментних частинок діоксиду титану оксидом алюмінію.

Рівень техніки

Неорганічні частинки, зокрема, неорганічні пігментні частинки, часто піддають вкриванню поверхні з метою модифікації певних властивостей, таких, як стійкість до стирання, поверхневий заряд, диспергувальні властивості, а також стійкість до кислот та світлостійкість. Таким чином, у документі US 2,885,366 описується нанесення густого покриття з діоксиду кремнію на частинки основи, такі, як нікелевий або залізний порошок, скловолокно або діоксид титану. У документах EP 0 130 272 A1 та US Re 27,818 описується вкривання кольорових та білих пігментів різними оксидами та гідроксидами з метою регулювання властивостей одержаних таким чином пігментів.

Зокрема, пігменти з діоксиду титану також вкривають важкорозчинними сполуками алюмінію, здебільшого безводними та/або водними сполуками оксиду алюмінію, у процесі здійснення способу виробництва. У такий спосіб сумісність пігментів з рештою компонентів у системах користувача, таких, як покриття, збільшується, тобто, поліпшуються типові властивості білого пігменту, такі, як диспергованість, освітлювальна здатність або непрозорість.

Спеціалістам у даній галузі з патентної літератури відомі різні способи осадження оксиду/гідроксиду алюмінію. Документ US 6,616,746 B2 стосується способу осадження оксиду алюмінію при мінливому рівні pH, згідно з яким застосовують водну суспензію діоксиду титану з лужним рівнем pH, потім спочатку вводять алюмінат натрію, після чого додають сірчану кислоту до досягнення рівня pH 5.

У документі US Re 27,818 розкривається подібна процедура, згідно з якою спочатку вводять сульфат алюмінію. Потім установлюють нейтральний рівень pH, застосовуючи основу або іншу речовину з лужною реакцією, і паралельно осаджують оксид алюмінію.

Однак оксид алюмінію зазвичай осаджують при незмінному рівні pH. Таким чином, водорозчинну лужну сполуку алюмінію та кислотну сполуку, таку, як кислота або водорозчинна кислотна сполука алюмінію, додають до суспензії при незмінному рівні pH і оксид алюмінію осаджують. В альтернативному варіанті для осадження оксиду алюмінію також може бути застосована водорозчинна кислотна сполука алюмінію та лужна сполука, така, як основа, або водорозчинна лужна сполука алюмінію. Ці варіанти способу описуються, наприклад, у документах EP 1 603 978 B1 та EP 1 989 264 B1.

Однак відомі способи вкривання поверхні пігментів з діоксиду титану оксидом/гідроксидом алюмінію призводять до подальших змін поверхні частинок, наприклад, збільшення залежної від маси питомої площі поверхні, яка може бути визначена за допомогою способу БЕТ, або зсуву ізоелектричної точки. У галузі вкривання внаслідок нанесення додаткової поверхні зростає потреба у домішках, таких, як диспергатори та зв'язувальні речовини. Це є невигідним через додаткові витрати на композицію та обмеження ступеня свободи для оптимізації композиції.

Таким чином, у галузі існує потреба у способі, яким може наноситися бажана кількість оксиду алюмінію, і при цьому такі властивості, як питома площа поверхні та позиція ізоелектричної точки, можуть контролюватися більш незалежно. Крім того, існує потреба у системах для покриття з меншою часткою диспергатора та зв'язувальної речовини.

Проблема та стислий опис винаходу

Проблема, яка лежить в основі винаходу, полягає у забезпеченні способу вкривання поверхні основи, зокрема, неорганічних частинок, оксидом металу, завдяки чому створюється менша залежна від маси питома площа поверхні порівняно зі способами існуючого рівня техніки.

Ця проблема розв'язується завдяки застосуванню способу зменшення залежної від маси питомої площі поверхні покриття, що містить оксид металу, на основі, причому оксиди металів осаджують з водного розчину, який містить іони металів та багатовалентні аніони, шляхом збільшення молярного співвідношення аніонів з іонами металів у розчині до принаймні 3.

Інші оптимальні варіанти втілення винаходу викладено у залежних пунктах формули винаходу.

Опис винаходу

Усі вказані нижче значення, які стосуються розміру у мікрометрах і т.ін., концентрації у % за масою або % за об'ємом, рівня pH і т. ін., слід розуміти як такі, що включають усі значення у межах похибок вимірювання, як відомо спеціалістам у даній галузі.

"Оксид металу" у контексті цього опису означає як чистий оксид металу, так і всі відповідні гідроксид- або водовмісні фази оксидів металів.

Осадження оксидів металів, таких, як оксид алюмінію, з різних водорозчинних сполук-попередників зазвичай відбувається спонтанно і повністю. Зокрема, при приготуванні пігментів з діоксиду титану початково осажені водовмісні сполуки оксидів металів збезводнюють у процесі здійснення наступних етапів обробки, таких, як висушування пасти суспензії на фільтрі, перемелювання та стехіометрична апроксимація безводного оксиду металу.

Дослідження у межах обсягу даного винаходу продемонстрували, що на деякі властивості поверхні осаженного оксиду металу, такі, як питома площа поверхні або ізоелектрична точка (IEP), впливає присутність багатовалентних аніонів у суспензії під час осаження. До придатних аніонів, крім інших, належать сульфат, фосфат, цитрат, аскорбат, ізоаскорбат та оксалат. Ці багатовалентні аніони, які застосовують згідно з винаходом, також вказуються нижче як "осаджувальні домішки". Зокрема, властивості осаженного оксиду металу можуть регулюватися через кількісні співвідношення аніонів, присутніх у суспензії, з іонами металів, які мають бути осажені згідно з винаходом.

Без прив'язування до теорії передбачається, що аніони діють як хелатні ліганди залежно від концентрації, і що після цього осаження оксиду металу відбувається через стабілізацію полінуклеарних кластерів як проміжних продуктів конденсації. Таким чином, кінцева конденсація до потрібного оксиду металу на поверхні основи (наприклад, поверхні частинок) може відбуватися в середньому швидше, ніж у рідкій фазі, в якій основа є плаваючою (наприклад, у вигляді диспергованих частинок), причому оксид мігрує до поверхні основи або частинок лише згодом. У такий спосіб досягається поліпшена поверхня шару оксиду металу з меншою залежною від маси питомою площею поверхні на поверхні для такого самого складу. Водночас рівень pH ізоелектричної точки (IEP) вкритої оксидом металу поверхні основи зсувається у напрямку IEP чистого оксиду металу.

Спосіб згідно з винаходом може бути застосований в осаженні будь-яких оксидів металів з водного розчину на поверхню основи. Особливо придатними є оксиди таких металів, як алюміній, цирконій та кремній. До придатних багатовалентних аніонів, крім інших, належать сульфат, фосфат, цитрат, аскорбат, ізоаскорбат та оксалат.

Основою в оптимальному варіанті є неорганічна частинка. Придатними неорганічними частинками можуть бути неорганічні пігменти, вибрані з групи, до якої належать білі пігменти, такі, як діоксид титану (C.I. Pigment White 6), цинкові білила, цинкові білила з вмістом свинцю; сульфід цинку, літопон; чорні пігменти, такі, як чорний оксид заліза (C.I. Pigment Black 11), залізо-марганець чорний, шпінель чорний (C.I. Pigment Black 27); сажа газова (C.I. Pigment Black 7); кольорові пігменти, такі, як оксид хрому, оксигідрат хрому зелений; хром зелений (C.I. Pigment Green 48); кобальт зелений (C.I. Pigment Green 50); ультрамарин зелений; кобальт синій (C.I. Pigment Blue 28 та 36; C.I. Pigment Blue 72); ультрамарин синій; марганець синій; ультрамарин фіолетовий; кобальт та марганець фіолетовий; оксид заліза червоний (C.I. Pigment Red 101); сульфоселенід кадмію (C.I. Pigment Red 108); сульфід церію (C.I. Pigment Red 265); молібдат червоний (C.I. Pigment Red 104); ультрамарин червоний; оксид заліза коричневий (C.I. Pigment Brown 6 та 7), змішаний коричневий, фази шпінелі та корунду (C.I. Pigment Brown 29, 31, 33, 34, 35, 37, 39 та 40), хром-титан жовтий (C.I. Pigment Brown 24), хром оранжевий; сульфід церію (C.I. Pigment Orange 75); оксид заліза жовтий (C.I. Pigment Yellow 42); нікель-титан жовтий (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164 та 189); хром-титан жовтий; шпінельні фази (C.I. Pigment Yellow 1 та 19); сульфід кадмію та сульфід кадмію-цинку (C.I. Pigment Yellow 37 та 35); хром жовтий (C.I. Pigment Yellow 34) та ванадат вісмуту (C.I. Pigment Yellow 184).

Крім того, неорганічні пігменти, які зазвичай застосовують як наповнювачі, такі, як сульфід цинку, природна та осажена крейда та сульфат барію, також можуть застосовуватись як основа.

В оптимальному варіанті неорганічний пігмент вибирають із групи, до якої належать карбонат магнію, сульфат барію, діоксид титану, оксид цинку, сульфід цинку, гантит, свинцеві білила, літопон, кристобаліт, каолін та їх суміші. Діоксидові титану віддають найбільшу перевагу серед усіх зазначених авторами основ завдяки його пігментним властивостям та високій твердості за Моосом. Діоксид титану може бути у кристалічних структурах рутилу, анатазу або брукіт, зазвичай у кристалічних структурах рутилу або анатазу. Рутит є особливо придатним завдяки його низькій фотолітичній каталітичній активності порівняно з анатазом.

У конкретному варіанті втілення джерелом винаходу є водна суспензія неорганічних частинок з оптимальним діаметром частинок <1 мм. В оптимальному варіанті ці частинки мають розмір від 0 до 5 мкм, у ще кращому варіанті - від 0,2 до 0,4 мкм. Суспензія в оптимальному

варіанті має вміст твердої речовини приблизно від 200 до 800 г/л, зокрема, від 300 до 500 г/л. Необов'язково можуть міститися звичайні диспергатори.

Перед вкриванням поверхні згідно з винаходом на поверхню частинок може бути нанесений один або кілька шарів інших неорганічних оксидів, таких, як SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Al_2O_3 , P_2O_5 і т. ін., необов'язково шляхом домішування та/або спільного осадження.

До суспензії додають вибрані іони металів та вибрані аніони. Вибрані іони металів в оптимальному варіанті додають у формі водного розчину сполуки-попередника оксиду металу, який підлягає осадженню. Аніони додають або у формі водного розчину відповідної солі та/або як відповідну кислоту. Крім того, вони можуть міститися вже у сполуці-попереднику оксиду металу. Придатні сполуки є відомими спеціалістам у даній галузі. Зокрема, у разі поверхневої обробки діоксиду титану спосіб згідно з винаходом передбачає застосування традиційних сполук.

Наприклад, якщо оксид алюмінію осаджують у присутності іонів сульфату, розчин сульфату алюмінію або розчин алюмінату натрію може застосовуватись як сполука-попередник оксиду алюмінію. До придатних сполук, за допомогою яких може досягатися концентрація аніонів у суспензії, як вимагається згідно з винаходом, належать, наприклад, розчинні сульфати, такі, як сульфат алюмінію, сульфат натрію та сірчана кислота.

Фактично осадження, включаючи контроль рівня pH, здійснюють згідно зі звичними загальноприйнятими процедурами.

Згідно з винаходом, придатними багатовалентними аніонами є, наприклад, сульфат, фосфат, цитрат, аскорбат, ізоаскорбат та оксалат. В оптимальному варіанті застосовують сульфат. Оксидами металів, які підлягають осадженню, в оптимальному варіанті є оксиди алюмінію, цирконію та кремнію. У конкретному варіанті втілення оксид алюмінію осаджують на поверхню частинок діоксиду титану у присутності іонів сульфату.

В принципі, з існуючого рівня техніки відомим є осадження оксиду алюмінію у присутності іонів сульфату під час поверхневої обробки пігментних частинок діоксиду титану. Однак молярне співвідношення іонів сульфату, присутніх під час реакції, є меншим за 3 з розрахунку на Al_2O_3 згідно з відомими способами, коли сульфат алюмінію застосовують як сполуку-попередник, а NaOH, наприклад, застосовують для контролю рівня pH. До цього часу не було відомо, що питома площа поверхні (BET) осадженого оксиду алюмінію, а отже, питома площа поверхні підданих поверхневій обробці частинок діоксиду титану може регулюватися через молярне співвідношення іонів сульфату з іонами алюмінію у суспензії під час осадження.

Таким чином, оксиди металів в оптимальному варіанті осаджуються з водного розчину шляхом збільшення молярного співвідношення аніонів з іонами металів від 3 до 8, в оптимальнішому варіанті - від 3,2 до 6, у ще більш оптимальному варіанті - від 3,5 до 5, і в найоптимальнішому варіанті.

Крім того, у винаході вказується, що ізоелектрична точка (IEP) частинок може вибірково зсуватися, тоді як в інших відношеннях склад залишається майже незмінним. Наприклад, IEP вкритих оксидом алюмінію пігментів з діоксиду титану зсувається до більших значень шляхом збільшення молярного співвідношення $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, і перевага полягає в тому, що пігментні частинки, дисперговані у звичайних матеріалах покриття, піддаються поліпшеній електростатичній стабілізації.

ПРИКЛАДИ

Винахід детальніше описується на представлених нижче прикладах, якими не обмежується обсяг винаходу.

Приклад А1

Частинки водної суспензії діоксиду титану, одержані сульфатним способом, з концентрацією 0,45 кг діоксиду титану на літр, подрібнювали у піщаному млині, після цього розводили до концентрації 0,35 кг діоксиду титану на літр, температуру контролювали на рівні 60 °C, а рівень pH приблизно 10 регулювали за допомогою NaOH. Після цього протягом періоду 30 хвилин додавали водний розчин сульфату алюмінію (концентрація 107 г/л, розрахована на основі Al_2O_3) у кількості 2,7 % за масою, які розраховували як Al_2O_3 відносно TiO_2 . Потім протягом періоду 45 хвилин додавали 30 % NaOH при перемішуванні у такій кількості, щоб досягався рівень pH приблизно 4. Ще через 120 хвилин перемішування за допомогою NaOH рівень pH доводили до 7,6.

Після цього частинки відокремлювали від суспензії, промивали, висушували при 160 °C, тонко подрібнювали шляхом парового перемелювання і питому площу поверхні (BET) та ізоелектричну точку (IEP) визначали залежно від рівня pH. Виміряні значення представлено у Таблиці 1.

Приклад А 2

Такий самий, як Приклад А1, за винятком додаткового додавання 0,5 моль Na_2SO_4 на кг діоксиду титану після вищезгаданого контролю температури на рівні 60 °C та доведення рівня рН до 10.

5

Таблиця 1

Приклад	$\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (молярні пропорції)	BET (m^2/g)	IEP (pH)
A1	3	9,3	8,5
A2	5	9,0	8,5

Приклад В1

Здійснення способу починають з приготування суспензії діоксиду титану, подрібнення у піщаному млині та доведення рівня рН до 10 у такий самий спосіб, як у Прикладі А1. Після цього додавали водні розчини сульфату алюмінію (концентрація 107 г/л, розрахована як Al_2O_3) та гідроксиду натрію паралельно з перемішуванням протягом періоду 90 хвилин у такій кількості, щоб досягався постійний рівень рН приблизно 4 (обробка з фіксованим рівнем рН). Після ще одного періоду перемішування у 120 хвилин рівень рН доводили до 7,6, як раніше.

Після цього частинки відокремлювали від суспензії, промивали, висушувати при 160 °C, тонко подрібнювали шляхом парового перемелювання і питому площу поверхні (BET) та ізоелектричну точку (IEP) визначали залежно від рівня рН. Виміряні значення представлено у Таблиці 2.

Приклад В2

Такий самий, як Приклад В1, за винятком додаткового додавання 0,5 моль Na_2SO_4 на кг діоксиду титану після вищезгаданого контролю температури на рівні 60 °C та доведення рівня рН до 10.

Таблиця 2

Приклад	$\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ (молярні пропорції)	BET (m^2/g)	IEP (pH)
B1	3	9,2	8,4
B2	5	8,7	8,5

Висновок

Приклади демонструють, що збільшення молярного співвідношення аніонів (іонів сульфату) з іонами металу (алюмінію), які підлягають осадженню у розчині веде до зменшення залежної від маси визначеної за допомогою способу BET питомої площі поверхні вкритих частинок, а отже, до більш компактного покриття. Її можна вивести з визначених значень ізоелектричної точки (IEP). Оскільки молярне співвідношення $\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ збільшується, а визначені способом BET значення зменшуються, рівень рН ізоелектричної точки зростає, таким чином, наближаючись до рівня рН ізоелектричної точки для поверхні з чистого Al_2O_3 (рН приблизно 9). Значення, нижчі за 9, дозволяють дійти висновку, що залишаються ділянки з непокритим TiO_2 на поверхні частинок (IEP при рН приблизно 6).

35

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

- Спосіб зменшення залежної від маси питомої площі поверхні покриття, що містить оксид металу, на основі, в якому оксиди металів осаджують з водного розчину, який містить іони металів та багатовалентні аніони, шляхом збільшення молярного співвідношення аніонів з іонами металів у розчині до принаймні 3.
- Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що вищезазначеною основою є неорганічний пігмент.
- Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що вищезазначеним неорганічним пігментом є діоксид титану.
- Спосіб за будь-яким з пп. 1-3, який **відрізняється** тим, що вищезазначений осаджений оксид металу вибирають із групи, до якої належать оксид алюмінію, оксид цирконію та оксид кремнію.
- Спосіб за будь-яким з пп. 1-4, який **відрізняється** тим, що вищезазначені багатовалентні аніони вибирають із групи, до якої належать сульфат, фосфат, цитрат, аскорбат, ізоаскорбат та оксалат.

6. Спосіб за будь-яким з пп. 1-5, який **відрізняється** тим, що вищезазначеним оксидом металу є оксид алюмінію і вищезазначеними аніонами є іони сульфату.
7. Спосіб за будь-яким з пп. 1-6, який **відрізняється** тим, що вищезазначені оксиди металів осаджують з водного розчину шляхом збільшення молярного співвідношення аніонів з іонами металів в оптимальному варіанті від 3 до 8, в оптимальнішому варіанті - від 3,2 до 6, у ще більш оптимальному варіанті - від 3,5 до 5, і в найоптимальнішому варіанті - до 4,2.
- 5