



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103842065 A

(43) 申请公布日 2014. 06. 04

(21) 申请号 201280046989. 9

代理人 许静 黄灿

(22) 申请日 2012. 09. 25

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

B01F 17/00 (2006. 01)

102011114363. 0 2011. 09. 27 DE

C03C 17/25 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 03. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2012/003996 2012. 09. 25

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/045071 DE 2013. 04. 04

(71) 申请人 克洛诺斯国际有限公司

地址 德国莱沃库森市

(72) 发明人 伊那·梅兹 克里斯汀·史耐德

史戴芬-彼德·布洛斯

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司

公司 11243

权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

稳定的奈米粒子悬浮液及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种纳米粒子尤其是二氧化钛粒子的稳定的高浓度(达到 70wt%) 水性悬浮液及其制造方法,以及该悬浮液例如作为涂料或浸渍剂或者作为有机或无机基质中的添加剂的应用。所述悬浮液含有基于聚合烷氧化物的第一分散剂和选自氨基醇群组的第二分散剂。所述悬浮液的特点在于,即使在搅拌球磨机中进行剧烈分散期间或之后仍保持其稳定性,并且粘度不升高。在本发明的特殊实施方案中,粘度依研磨时间减小 10% 至 50%。在另一实施方案中,可以将悬浮液干燥后再分散,其中达到与初始悬浮液相同的分散状态。

1. 一种纳米级无机粒子的水性悬浮液,其特征在于,含有基于聚合烷氧基化物的第一分散剂和选自氨基醇群组的第二分散剂。
2. 根据权利要求1所述的水性悬浮液,其特征在于,使用二氧化钛作为所述纳米级无机粒子。
3. 根据权利要求1或2所述的水性悬浮液,其特征在于,所述粒子的浓度为70wt%,优选为30wt%至60wt%,特定而言为40wt%至50wt%。
4. 根据权利要求1至3中所述任一项的水性悬浮液,其特征在于,所述聚合烷氧基化物是磷酸官能化烷氧基化物。
5. 根据权利要求1至4中所述任一项的水性悬浮液,其特征在于,对所述悬浮液进行热处理。
6. 根据权利要求5所述的水性悬浮液,其特征在于,所述热处理后的湿度<5wt%,优选<1wt%。
7. 一种制造纳米级无机粒子的水性悬浮液的方法,其特征在于,使用基于聚合烷氧基化物的第一分散剂和选自氨基醇群组的第二分散剂。
8. 根据权利要求7所述的方法,其特征在于,使用二氧化钛作为所述纳米级无机粒子。
9. 根据权利要求7或8所述的方法,其特征在于,在第一步骤中用溶剂进行预分散。
10. 根据权利要求7至9中所述任一项的方法,其特征在于,在搅拌球磨机中进行分散。
11. 根据权利要求7至10中所述任一项的方法,其特征在于,调节出70wt%,优选30wt%至60wt%,特定而言40wt%至50wt%的粒子浓度。
12. 根据权利要求7至11中所述任一项的方法,其特征在于,所述聚合烷氧基化物是磷酸官能化烷氧基化物。
13. 根据权利要求7至12中所述任一项的方法,其特征在于,以所述纳米粒子为参照,以3wt%至40wt%的总量添加所述分散剂。
14. 根据权利要求7至13中所述任一项的方法,其特征在于,接下来通过热处理将所述悬浮液的含水量减小至<5wt%,优选<1wt%。
15. 根据权利要求14所述的方法,其特征在于,接下来将经过热处理的悬浮液在水中再分散。
16. 根据权利要求7至15中所述任一项的方法,其特征在于,所述研磨球的直径约为0.1mm至1.0mm,优选为0.1mm至0.6mm,特定而言为0.1mm至0.4mm。
17. 一种根据权利要求1至16中任一项或多项所述的悬浮液的应用,用作无机或有机表面的涂料或浸渍剂,以及在有机或无机基质如油漆系统和塑料系统或水泥系统中用作添加剂。

稳定的奈米粒子悬浮液及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种纳米粒子尤其是二氧化钛粒子的稳定的高浓度水性悬浮液及其制造方法,以及该悬浮液例如作为涂料或浸渍剂或者作为有机或无机基质中的添加剂的应用。

背景技术

[0002] 纳米粒子(粒度通常<100nm)作为纳米添加剂例如在涂料、塑料、光学制品、电子、陶瓷、专用化学品等领域具有较大创新潜能。纳米粒子在这些领域具有不同功能,例如作为光催化剂、紫外线吸收剂、磨损防护、填料或表面功能化。

[0003] 由于纳米粒子粒度小,团聚倾向强烈,通常无法对处于干燥粉末状态的纳米粒子进行处理和应用。因此,替代方案是制造纳米粒子的水基或溶剂基分散体(悬浮液)并且采用各种技术对粒子进行松团和扩散处理。但最重要的是达到非常良好和稳定的分散状态,以便能在应用时对纳米添加剂相对于已知的微粒添加剂所具有的优点加以利用。当纳米粒子悬浮液例如作为涂料被涂布于基材时,悬浮液的透明度很重要。

[0004] 目前已研发出许多种在各种分散剂中有效分散纳米粒子的方法,例如高剪切速度混合、超声波处理或各种研磨工艺。此外还已知有各种可有利地用于纳米粒子悬浮液的分散剂和其他添加剂。

[0005] DE102004037118A1 例如揭示一种制造纳米级二氧化钛粒子的浓度至少为 20wt% 的水性悬浮液,其中使用氨基醇和羧酸作为分散剂并且在预分散后用高能磨机研磨。

[0006] W02010/110726A1 使用胺或乙二醇作为分散剂,并且在珠磨机中用特定尺寸的研磨体研磨悬浮液。

[0007] 已知方法例如在搅拌球磨机中以高剪切速度进行分散期间或之后,往往出现明显的粘度升高,这会加大后续处理的难度。

发明内容

[0008] 本发明的目的是提供一种稳定的固体浓度超过 50wt% 的纳米粒子水性悬浮液,该悬浮液易于制造,制造成本低,并且在高剪切速度下也不会出现明显的粘度升高。

[0009] 本发明用以达成上述目的的解决方案为一种纳米级无机粒子的水性悬浮液,所述悬浮液中包含基于聚合烷氧基化物的第一分散剂和选自氨基醇群组的第二分散剂。

[0010] 本发明用以达成上述目的的另一解决方案为一种制造纳米级无机粒子的水性悬浮液的方法,其特征在于,添加基于聚合烷氧基化物的分散剂和选自氨基醇群组的其他分散剂。

[0011] 本发明的其他有益实施方式包含在从属权利要求中。

[0012] 下文所揭示的所有关于 pH 值、温度、重量百分比浓度或体积百分比浓度等等的数值应当理解为其一并包含处于本领域技术人员已知的测量精度范围内的所有值。

[0013] 在下文中,纳米粒子悬浮液是指纳米粒子(根据 ISO/TS80004-1)分布在液相中。

[0014] 纳米级无机粒子原则上可指所有类型的天然或合成纳米级无机粒子,优选指金属氧化物、金属硫化物、金属硫酸盐、金属磷酸盐、金属硅酸盐或金属铝酸盐。特别优选纳米级金属氧化物,尤其是光半导体。本发明的特殊实施方案使用纳米级二氧化钛粒子。

[0015] 本发明的悬浮液的特点在于,即使例如在搅拌球磨机中进行剧烈分散期间和之后,悬浮液仍保持其稳定性。本发明在较大剪力作用下不出现粘度升高。在本发明的特殊实施方案中,粘度依研磨时间明显减小 10% 至 50%。

[0016] 本发明使用基于聚合烷氧基化物的第一分散剂。烷氧基化物是指碱性(多元)醇的盐类。其化学式为 $(RO)_nMe$ (n = 金属 Me 的价),并且在水性介质中依 pH 值而至少部分转变成相应的醇和金属离子。常用金属是碱金属和碱土金属 Na、K、Mg、Ca。优选使用磷酸官能化烷氧基化物。特别适用的是 Lubrizol 的 Solplus D540 或 D541 分散剂。

[0017] 本发明还添加选自氨基醇群组的第二分散剂。适用的例如有 2- 氨基 -2- 甲基 -1- 丙醇(AMP) 或 2- 氨基 -2- 乙基 -1, 3- 丙二醇(AEP)。

[0018] 以纳米粒子为参照,添加分散剂的总量有利地约为 3wt% 至 40wt%, 优选为 10wt% 至 30wt%, 特定而言为 15wt% 至 25wt%。

[0019] 在本发明的特殊实施方案中,调整第一和第二分散剂以使得悬浮液具有最佳粘度。举例而言,结合使用 Solplus D540 (第一分散剂) 和 AMP (第二分散剂) 或者结合使用 Solplus D541 (第一分散剂) 和 AEP (第二分散剂) 时能取得最佳效果。如果所用分散剂之间不交联,可能会取得最佳效果。

[0020] 本发明悬浮液中的纳米粒子含量优选占所述悬浮液的 70wt%, 特定而言占 30wt% 至 60wt%, 特别优选占 40wt% 至 50wt%。

[0021] 除本发明的分散剂外,还可以视情况使用其他的常用添加剂,如溶剂、消泡剂、流变添加剂(防沉剂)、防腐剂(生物杀灭剂) 等等。

[0022] 本发明悬浮液的制造优选分两步进行,其中先用溶剂预分散,再在搅拌球磨机中分散。例如放入水、本发明的分散剂和视情况使用的其他添加剂,边搅拌边添加纳米粒子和溶剂。

[0023] 搅拌时间取决于固体浓度和纳米粒子的团聚倾向,优选为 30 至 60 分钟。预分散体必须具有可泵送稠度,粘度最大为 2000mPa, 优选 <1200mPa, 特定而言 <1000mPa。

[0024] 而后调节 pH 值,依应用系统优选 >4 的 pH 值。举例而言,后期将本发明的悬浮液用于涂料和油漆系统时,将 pH 值调节成约 6 至 8,用于水泥系统时,将 pH 值调节成约 7 至 10。

[0025] 接下来在搅拌球磨机中进行分散。研磨珠优选具有 >3g/cm³ 的密度,适用的例如有 SAZ 珠或 Y 掺杂锆珠。研磨珠的大小优选为 0.1mm 至 1.0mm, 特别优选为 0.1mm 至 0.6mm, 特定而言为 0.1mm 至 0.4mm。本发明的特殊实施方案使用大小为 0.1mm 至 0.2mm 的研磨珠。

[0026] 在本发明的特殊实施方案中,所述悬浮液在分散结束时具有约 <150nm, 优选约 <120nm, 特定而言约 <100nm 的平均粒度(d_{50})。

[0027] 本发明的悬浮液稳定,在 3 个月时间内不沉淀,即不形成浆液和沉淀物。

[0028] 在本发明的特殊实施方式中,本发明的悬浮液在 pH 值至少为 5 时,优选在 5 至 8 的 pH 值范围内,特定而言在 7 至 8 的 pH 值范围内稳定。

[0029] 此外,本发明的悬浮液具有较高透明度,延长分散时间可以提高其透明度。

[0030] 根据本发明的特殊实施方案,可以在其他步骤中例如通过在约 50℃至 120℃下进行热处理来为所述悬浮液脱水。这一干燥处理可以常规方式在喷雾干燥器中进行,或者在流化床中进行。此外还可以在带式干燥器或支架式干燥器上干燥本发明的悬浮液。根据本发明的替代实施方案,可以用真空干燥所述悬浮液。

[0031] 干燥时形成湿度优选约 <5wt%,特定而言 <1wt% 的无尘颗粒。在之后的时间点上可以将该颗粒在相应量的水中或极性溶剂中再分散。再分散时,在少于约 5 分钟的短暂搅拌时间后形成分散状态可与初始悬浮液比较的悬浮液。这样就可以像混入型颜料那样对干燥后的分散体进行使用。

[0032] 本发明的悬浮液适合用作无机或有机表面如玻璃、陶瓷、金属、木材等的涂料或浸渍剂。本发明的悬浮液还可以在有机或无机基质(如油漆系统和其他塑料系统)中或者例如在水泥系统(如灰泥或饰面混凝土)中用作添加剂。

具体实施方式

[0033] 下面对本发明进行示范性说明,但本发明不限于此。

[0034] 制造以下组成的悬浮液:

[0035] 实例 1

[0036]

1. 去离子水	318.0 g
2. Rheolate 420 (流变添加剂)	3.5 g
3. Byk 023 (消泡剂)	2.0 g
4. Solplus D540 (第一分散剂)	120.0 g
5. Acticide IMS (生物杀灭剂)	1.0 g
6. AMP 90 (第二分散剂)	55.5 g
7. 纳米级二氧化钛 KRONOClean 700	500.0 g
总计	1000.0 g

[0037] 实例 2

[0038]

[0039]

1. 去离子水	402.2 g
2. Laponite SL 25 (流变添加剂)	12.0 g
3. Byk 023 (消泡剂)	2.0 g
4. Solplus D541 (第一分散剂)	124.0 g
5. Acticide IMS (生物杀灭剂)	1.0 g
6. AEPD VOX 1000 (第二分散剂)	58.8 g
7. 纳米级二氧化钛 KRONOClean 7000	400.0 g
总计	1000.0 g

[0040] 市售纳米级二氧化钛产品 KRONOClean7000 呈粉末状,平均粒度(d_{50})约为 $1.7\ \mu\text{m}$ (用 Malvern 的 Mastersizer2000 粒度仪测量,基于容积的粒度分布), BET 比表面积约为 $240\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0041] 所述添加剂是市售产品且为标准浓度。

[0042] 将 1 至 6 号组分放入搅拌容器,边搅拌边添加二氧化钛粉末。用溶剂进行 30 分钟的预分散。如果接下来 pH 值低于 8,就用第二分散剂将其调节至 8。最后在下列条件下用搅拌球磨机分散悬浮液:

[0043] 磨机容积为 125ml,包括粒间容积在内的研磨珠(ZrO_2 珠,0.4mm 至 0.6mm)容积为 100ml。在 3000 至 5000 转/分钟的转速和 700W 的能量输入下将 1L 悬浮液分散 10 小时,其中温度保持在 50°C 以下。

[0044] 用 Malvern 的 Mastersizer2000 粒度仪测量分散悬浮液(实例 1 和实例 2)的粒度分布,将根据基于容积的粒度分布计算出来的平均粒度(d_{50})确定为约 86nm (见图 1)。

[0045] 图 2 示出分散悬浮液(实例 1 和实例 2)在 3-10 的 pH 值范围内的 Zeta 电位。如图所示,等电点所对应的 pH 值约为 3.8,悬浮液在 >5 的 pH 值范围内处于足够高的电稳定状态。

[0046] 在由 1 份悬浮液和 4 份粘合剂(Bayhydrol A145)组成的升降玻璃片(Glasplattenaufzug)上测量悬浮液的透明度,其中悬浮液配方不同于实例 1 之处仅在于含有 10wt% 的二氧化钛 KRONOClean7000。湿膜厚度约为 $90\ \mu\text{m}$ 。在约 30°C 下干燥升降玻璃片,用 Byk Gardner 公司的 Haze-Gard plus 雾影仪测量透明度。

[0047] 参考图 3 所示,透明度随分散时间的增加而变大(实例 1)。

[0048] 而后在 50°C 至 70°C 下将分散悬浮液(实例 1 和实例 2)干燥约 3 小时,直到湿度 $<1\text{wt}\%$ 。在设有叶片式搅拌器的搅拌容器内用占固体总量 38wt% 的水将所形成的粒状材料搅拌约 5 分钟。用 Mastersizer2000 粒度仪测量再分散悬浮液的粒度分布。这两份再分散悬浮液的根据基于容积的粒度分布计算出来的平均粒度(d_{50})均约为 94nm。图 4 示出初始悬浮液和再分散悬浮液(实例 1 和实例 2)的粒度分布。

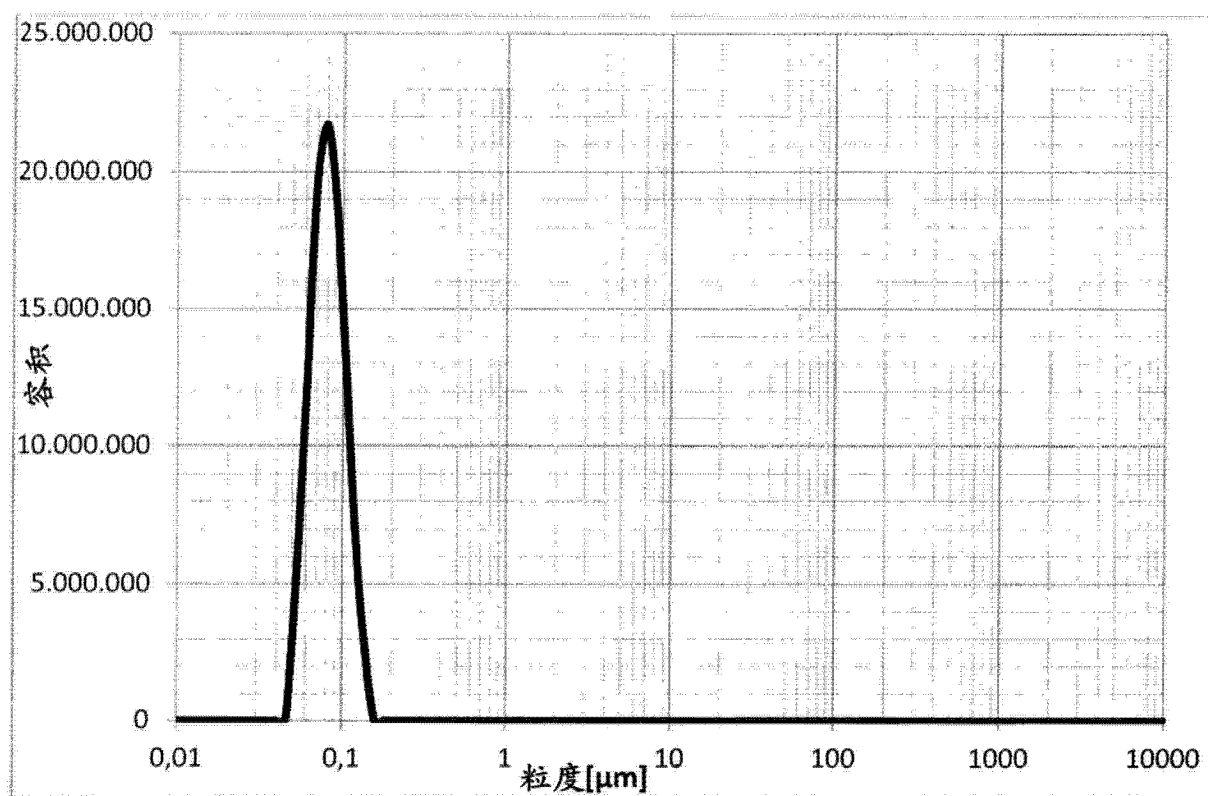


图 1

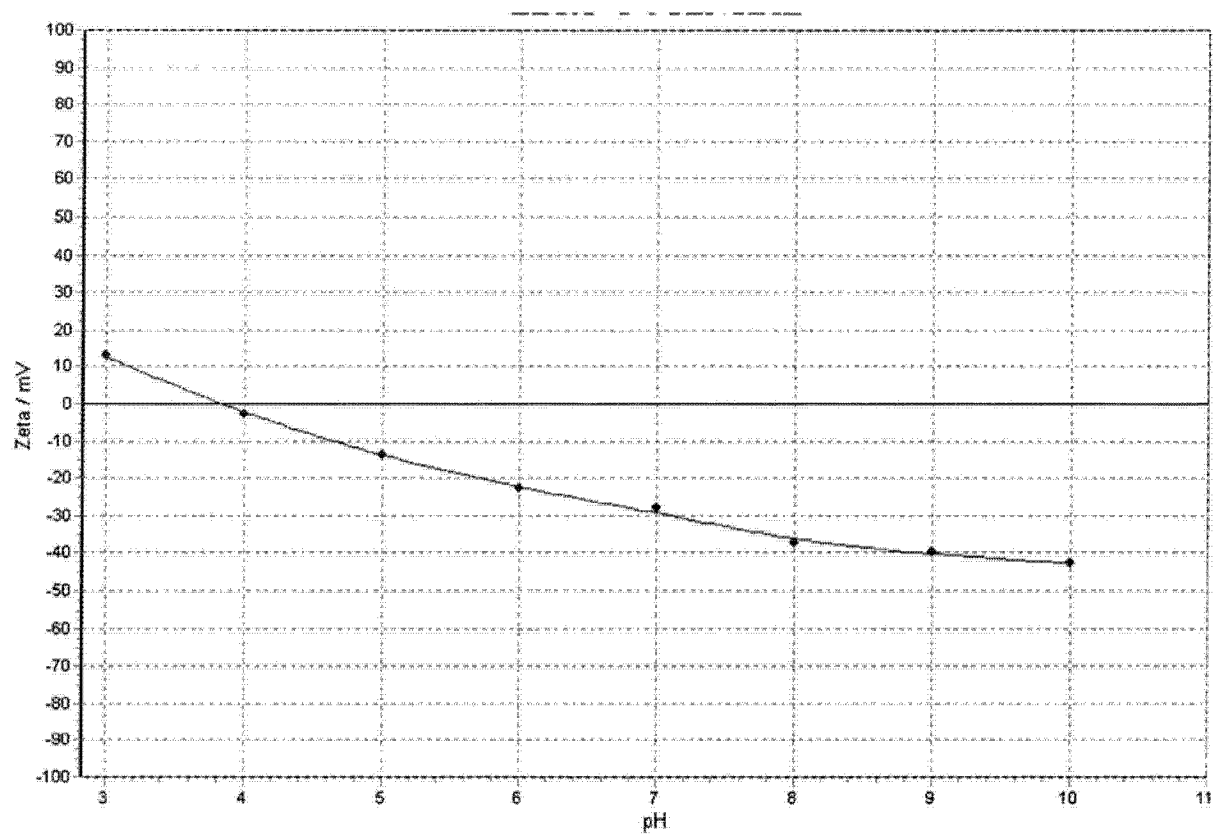


图 2

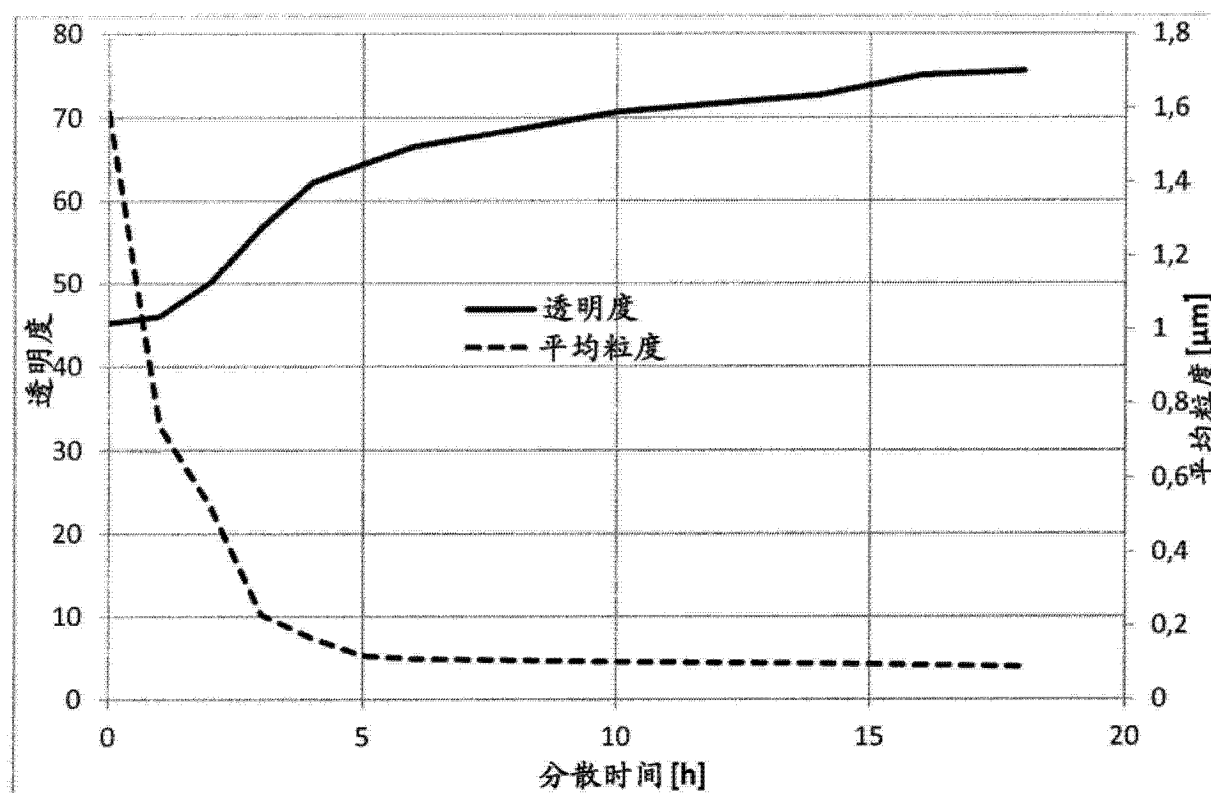


图 3

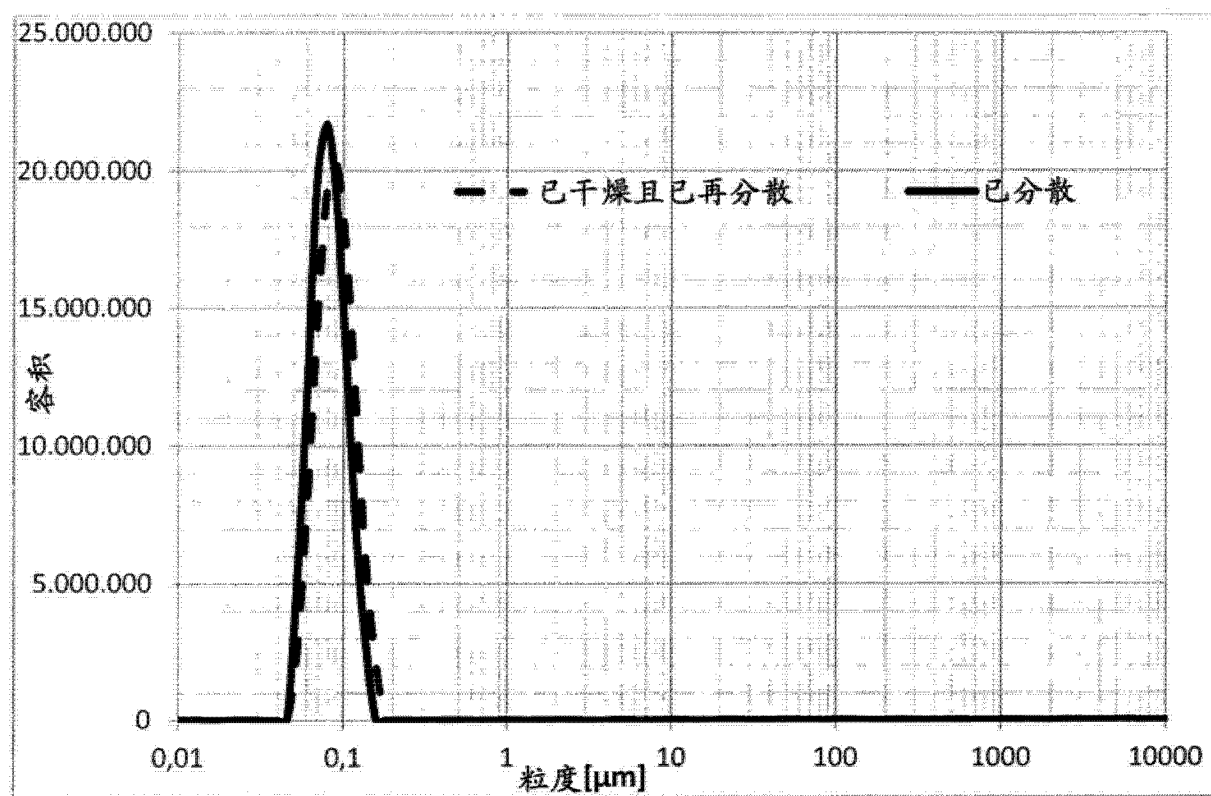


图 4