



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02821754.3

[43] 公开日 2005 年 2 月 9 日

[11] 公开号 CN 1578813A

[22] 申请日 2002. 11. 1 [21] 申请号 02821754. 3

[30] 优先权

[32] 2001. 11. 1 [33] US [31] 60/319,004

[32] 2002. 10. 29 [33] US [31] 10/282,461

[86] 国际申请 PCT/US2002/036362 2002. 11. 1

[87] 国际公布 WO2003/037995 英 2003. 5. 8

[85] 进入国家阶段日期 2004. 4. 29

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

[72] 发明人 C · R · 北特勒 M · P · 戴博德

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 刘继富 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 易分散、高耐久性 TiO₂ 颜料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种 TiO₂ 颜料, 该颜料在柠檬酸存在下经过湿法处理先后包覆了水合二氧化硅和水合氧化铝, 其中得到的颜料表面包覆着占未处理 TiO₂ 重量 1-4% 的无定形氧化铝和占未处理 TiO₂ 重量 3-6% 的石英玻璃。

1. 一种制备易分散、高耐久二氧化钛颜料的方法，包括按下列顺序的各个步骤：

- 5 A. (1) 将含二氧化钛颗粒的料浆加热到 85 至 100℃，
 (2) 向料浆中加入柠檬酸水溶液形成混合物，
 (3) 将混合物的 pH 值调整到 10 或 10 以上，
 (4) 向混合物中加入足够的硅酸钠水溶液，在颗粒表面沉积
 一层占料浆中二氧化钛颗粒重量 1% 到 3% 的二氧化硅层，
 (5) 在一小时内加入无机酸中和料浆，形成表面包覆着一层
10 二氧化硅的二氧化钛颗粒料浆；以及
 B. (1) 调节二氧化硅包覆的二氧化钛颗粒料浆的温度到 55-90℃。
 (2) 向 B(1) 步骤料浆中加入足够的铝酸钠水溶液，通过加入
 强的无机酸调节形成的混合物的 pH 值至 5-9，使得在已经包覆着
 二氧化硅的颗粒表面上，沉积一层 Al_2O_3 形式的氧化铝，氧化铝重
15 量占 A(1) 步骤料浆中二氧化钛颗粒重量的 1% 到 4%，然后将形成
 的混合物熟化 15 到 30 分钟。

2. 按照权利要求 1 的方法，其中采用的方法可以是间歇的或者是连续的。

20 3. 按照权利要求 1 的方法，其中 A(1) 步骤中的料浆加热到 90 至 95℃。

4. 按照权利要求 1 的方法，其中加入到料浆中的柠檬酸的浓度占二氧化钛颗粒重量的 0.1% 到 2%。

5. 按照权利要求 4 的方法，其中加入柠檬酸至其浓度是 0.3% 到 0.5%。

25 6. 按照权利要求 1 的方法，其中的强无机酸可从硝酸、盐酸和硫酸中选择。

7. 按照权利要求 1 的方法，其中 B(2) 步骤中加入铝酸钠溶液和加入无机酸调节 pH 值同时进行。

30 8. 一种改进的制备二氧化钛颗粒的方法，其中对含水料浆中的颗粒用硅酸钠和铝酸钠水溶液进行湿法处理，得到的二氧化钛具有第一层二氧化硅和第二层氧化铝两个包裹层，其中的改进包括在加入硅酸钠溶液之前，先向二氧化钛料浆中添加柠檬酸。

易分散、高耐久性 TiO_2 颜料及其制备方法

背景技术

5 在 TiO_2 表面处理过程中，于特定条件下添加某些化学物质能显著提高涂料中的许多颜料性能。这些性能包括耐久性和易分散性。在对提高颜料最终使用性能所进行的表面处理过程中，所添加的化学类物质包括金属氧化物特别是氧化铝和二氧化硅。这些氧化物的精确特性反过来可能会被它们的生成条件和在其沉淀过程中存在的其它试剂所影响。本发明提供一种易分散、高耐久性的 TiO_2 颜料及这种颜料的制备方法。这种超耐久 TiO_2 颜料有好的光泽保持性（耐久性）和分散性（容易分散），可用于一系列外表面应用中，包括但不限于粉末、线圈和汽车。

一些商业上能买到的级别的多用途 TiO_2 颜料已经进行了包覆无定型氧化铝处理。在这类产品的表面处理中不存在二氧化硅。虽然这样的产品的耐久性足以满足建筑上外涂料的要求，但它们不具备超耐久能力。在这样的产品中诸如锆和锡的材料常用来稳定无定形氧化铝。锆和锡的添加使这些等级产品的制备和应用变得更加昂贵。本发明采用柠檬酸来稳定无定形氧化铝。用氧化硅和柠檬酸共同稳定颜料表面的无定形氧化铝似乎是保持性能和成本效率的一种新途径。

美国专利 3,825,438 中提出一种在多羟基醇和/或羧酸存在的条件下，制备由一种或多种水合氧化物涂覆的二氧化钛颜料的方法。在这种方法中醇或酸可以在涂覆层沉积完成之前的任何时候添加。在美国专利 3,825,438 中也解决了颜料在储存过程中的聚集问题。在此专利中提到了许多能得到这种理想结果的有机添加物。关键的教导在于在这种方法中添加醇和/或酸对颜料产品的结果没有影响。

美国专利 5,340,393 提出一种制备，含有致密无定形二氧化硅涂层的不聚集不溶于水的无机物颗粒的方法。在这种方法中柠檬酸是一种可供选择的稳定电荷的分散酸，可用于本方法中防止颗粒的聚集。该专利中没有提到无定形氧化铝的沉积或使用柠檬酸所得到的不同于所提及其他分散剂的特殊性能。

U.S. Patent No. 5,730,796 提出一种制备耐久性颜料的方法，

该颜料具有一层氧化铈涂层、一层致密的无定形氧化硅涂层，和优选的一层晶态（水合）氧化铝外涂层。该专利没有提到或建议在二氧化硅或氧化铝沉积过程中柠檬酸对提高颜料性质的用途。

U.S. Patent No. 5,700,318 提出一种涂布氧化铝的无机颜料，
5 具有勃姆石氧化铝第一涂层、无定形氧化铝第二涂层和勃姆石氧化铝第三涂层。提到调节沉积过程的 pH 值作为生产晶态和无定形氧化铝涂层的方法。这种方法中没有提到或建议有关柠檬酸的应用。

U.S. Patent No. 3,506,466 提到一种水溶性羟基胺和一种易溶于水的羟基羧酸的盐在提高分散性方面的应用。这种盐是在湿法处理
10 之后，颜料研磨之前进行添加的。

U.S. Patent No. 5,824,146 提出一种通过在三氯化铝存在条件下，对四氯化钛进行气相氧化生成的含有无定形氧化铝二氧化钛颜料。这种颜料用柠檬酸做分散剂调成料浆。

U.S. Patent No. 5,824,145 提到通过混合双组分料浆并使用柠檬酸作为混合料浆的分散剂形成的二氧化钛颜料料浆和无定形氢氧化铝料浆的混和物。该专利没有公开湿处理方法。
15

U.S. Patent No. 2,885,366 和 3,437,502 提供了具有一层无定形二氧化硅涂层和另外一层混合结晶氧化铝涂层的耐久性二氧化钛颜料制备的基本技术。上述这些专利都没有提到柠檬酸在颜料表面沉积的湿法处理过程中的应用。
20

发明内容

本发明涉及一种制备易分散、高耐久性二氧化钛颜料的方法，包括按下列顺序的步骤：

- A. (1) 加热二氧化钛颗粒的料浆到 85 - 100℃。
25 (2) 向上述料浆中加入柠檬酸水溶液形成混合物。
(3) 将混合物的 pH 值调到 10 或 10 以上。
(4) 向混合物中加入足够的硅酸钠水溶液，在颗粒表面沉积一层占料浆中二氧化钛颗粒重量 1% - 3% 的二氧化硅。
(5) 一小时内加入无机酸中和料浆，由此形成二氧化硅包覆
30 的二氧化钛颗粒的料浆；并且
B. (1) 调节二氧化硅包覆的二氧化钛颗粒料浆的温度到 55 - 90℃。

(2) 向 B(1) 步骤的料浆中加入足够的铝酸钠水溶液, 通过加入强无机酸调节形成的混合物的 pH 值至 5-9, 使得在二氧化硅包覆的颗粒表面上再沉积一层 Al_2O_3 形式的氧化铝, 氧化铝占 A(1) 步骤料浆中二氧化钛颗粒重量的 1%-4 重量%, 然后将形成的混合物熟化(digest)15-30 分钟。

本发明方法可以间歇进行也可以连续进行。在实践本方法时, 优选在 A(1) 步骤中将料浆加热到 90-95℃。添加到料浆中的柠檬酸的浓度优选占二氧化钛颗粒重量的 0.1-2%, 更优选加入柠檬酸至其浓度为 0.3-0.5%。

本发明中所用的强无机酸可从硝酸、盐酸和硫酸中选取。处理由氯化物方法制得的颜料时最优选使用的酸是盐酸, 而处理由硫酸盐方法制得的颜料时最优选使用的酸则是硫酸。

在本发明方法中, 优选在 B(2) 步骤中在添加铝酸钠溶液的同时通过添加无机酸来调整 pH 值。

本发明提供了一种改进的制备二氧化钛颗粒的方法, 其中通过用硅酸钠和铝酸钠溶液对水料浆中的颗粒进行湿法处理得到具有第一二氧化硅包覆层及其后的第二氧化铝包覆层的二氧化钛, 其中的改进之处包括在添加硅酸钠溶液之前, 向二氧化钛料浆中添加了柠檬酸。

具体实施方式

本发明提供一种产品和这种产品的制备方法, 其中 TiO_2 是以湿法处理方式按照与目前所用方法类似的方法先后被无定形二氧化硅和无定形氧化铝包覆的, 在沉积过程中加入了柠檬酸。

在本发明的典型实施过程中, 将二氧化钛料浆加热到预定的温度并加入柠檬酸。然后将料浆 pH 值调到预定值并加入硅酸钠。通过添加酸使 pH 值缓慢降到中性, 其后让料浆熟化一定的时间, 在这一过程的最后阶段, 颜料颗粒被连续的二氧化硅层很好地包裹起来。然后改变料浆的温度, 如果需要, 可以随后同时加入铝酸钠和酸, 使加入试剂后的最后 pH 值达到预定值。将料浆熟化一定时间, 然后经通常方法加工成最后材料。

下面概括了本方法的操作界限和范围。第一步是二氧化硅的沉积。典型的柠檬酸加入量占未处理 TiO_2 重量的 0.5%。

料浆中 TiO_2 的浓度为 200-400 克/升, 虽然稍低些也可以; 虽然温

度低一些也可以，但最佳的温度范围是 85-100℃。

尽管取决于所使用的设备（对连续性湿处理，pH 值可以低些），二氧化硅沉积前的 pH 值一般在 10 以上。理想的二氧化硅沉积量是 SiO_2 占未处理 TiO_2 重量的 3-6%。但是，本发明所产生的改进在沉积任意量的二氧化硅时都能表现出来。

包括 HCl ， HNO_3 和 H_2SO_4 在内的任何一种无机强酸都可以用于中和。在间歇操作中，理想的加酸时间是每加入 1% SiO_2 ，加酸时间是 30 分钟。如果时间再长些，在牺牲速度的前提下，可以提高产物的质量。每加入 1% SiO_2 的典型熟化时间是 15 分钟。时间不足时，会在较高产出速度下，导致产物质量的轻微下降。

第二步氧化铝的沉积：尽管温度低些也有效（甚至更有效，但这需要消耗能量和时间对料浆进行冷却），理想的起始料浆温度是 55-90℃。理想的铝酸盐加入量是其中含有的 Al_2O_3 占未处理 TiO_2 重量的 1-4%。加入量少时会导致颜料性能的下降（易分散性、分散稳定性、光泽度），而加入量过多也会使性能降低（着色能力、遮盖能力和光泽度）。可以使用包括 HCl ， HNO_3 和 H_2SO_4 在内的任何一种无机强酸。

pH 值的再调整：理想范围在 5-9 之间。pH 值过高导致生成不需要的氧化铝相，而 pH 值会过低导致沉积的不完全。典型的熟化时间是 15-30 分钟。时间过短会导致各个组分的混和/反应不完全，时间过长会不必要地降低该过程的速度。

本发明的颜料组合物包括占未处理 TiO_2 重量 1-4% 的无定形氧化铝，和占未处理 TiO_2 重量 3-6% 的二氧化硅，其中二氧化硅以石英玻璃形式存在。

本发明颜料提供的耐久性与 DuPont's R-960 级相同，而分散性优于建筑级颜料，同时光泽度的保持能力远优于象 R-960 这样的耐用级别。对颜料类型描述中的“超耐久性”一词反映出了这种颜料的综合性能。

测试方法

酸溶性的测试：

将 10 毫升 66% 的硫酸加入到一个装有磁力搅拌子的试管中，将试管放置在铝加热块上加热到 175℃。将 0.2000 克颜料样品加入到试管中，在搅拌条件下熟化 1 小时。熟化完成后，通过将酸混合物倒入冰

烧杯中冷却盛有颜料样品的试管，并用蒸馏水对试管和烧杯中的残留物进行清洗。将试管和烧杯中的残留颜料收集到 100 毫升容量瓶中，加蒸馏水至 100 毫升刻度，并使之完全混合。然后将容量瓶中所含物过滤，取 10 毫升滤出液加入到 25 毫升容量瓶中，并加入 2 毫升 20% 的过氧化氢和足够的 10% 硫酸至 25 毫升刻度。将得到的溶液静置 1 小时，然后用 10 毫米液槽在 400nm 波长下测溶液的吸收光谱。通过参考事先通过测定已知溶解 TiO_2 含量样品所得的光谱吸收曲线，从而确定溶解的 TiO_2 的含量。

分散性测试:

- 10 测定按照实施例 2 制备的 TiO_2 颜料的分散性并与市售 TiO_2 颜料进行对比。总的来说这种测试是在分散能量差别很大的两种不同控制条件下，通过将颜料在醇酸介质中的分散来完成。通过额外添加的介质使分散产物产生沉降，用 Hegman 仪测量清浩度（未分散的颗粒数）。希望该数值最小，而通过适当的研磨条件可得到较小值。在实施例 2 中有该过程的更详细描述。

实施例

实施例 1

- 2000 克 TiO_2 颗粒在 5.5 升水中形成的料浆在快速搅拌下加热到 90 $^{\circ}\text{C}$ ，然后用氢氧化钠水溶液将 pH 值调到 10.0。加入柠檬酸（10 克），并将料浆 pH 值调到 10.5。加入硅酸钠溶液（125 毫升，浓度相当于每升 400 克 SiO_2 ），两小时内小心控制添加 5M 的盐酸，使 pH 值降至 7.0。中和后的料浆在 pH 值和温度分别保持 7.0 和 90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下，搅拌老化 45 分钟。老化后，加入浓度相当于 420 克 Al_2O_3 /升的铝酸钠 175 毫升。在该添加过程进行的同时也加入盐酸，使整个过程的 pH 值保持在 6.0-8.0。将料浆 pH 值调至 7.0 并搅拌老化 20 分钟。然后将颜料过滤、清洗，并在 105 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥过夜。干燥后颜料过 12 目筛，然后在 8 英寸粉碎机中进行研磨。

对比实施例 1A

除用酒石酸代替柠檬酸外，其它过程与实施例 1 相同。

30 对比实施例 1B

除用乙二醇代替柠檬酸外，其它过程与实施例 1 相同。

对比实施例 1C

除用三元羧酸代替柠檬酸外，其它过程与实施例 1 相同。

对比实施例 1D

除没有添加柠檬酸外，其它过程与实施例 1 相同。

实验结果总结

- 5 颜料经过酸溶性测试，测量其耐久性，结果如表 1 所示。

表 1: 羧酸选择性对颜料酸溶性的影响比较

<u>实施例</u>	<u>酸溶度</u>
1	10.2
1A	17.5
1B	19.0
1C	18.2
1D	16.1

- 10 表 1 所示数据显示在颜料的湿处理过程中使用柠檬酸能导致在酸性实验测试中颜料的耐久性能显著提高 - 明显是出乎意料的结果。

实施例 2

本实施例举例说明了该发明颜料具有更好的分散性能。该过程用到的所有溶液都是水溶液。

- 15 2800 磅 TiO_2 原始料（所有湿处理过程前的，通过氯化物方法得到的颜料）在水中稀释至最终 TiO_2 浓度为每升 240 克，通过注射蒸汽加热到 95°C 。然后加入 50wt% 的柠檬酸溶液（17 磅，柠檬酸占 TiO_2 重量的 0.3%）。用浓氢氧化钠溶液（50wt% 水溶液）将所得混合物 pH 值调到 10.0 以上。

- 20 加入硅酸钠溶液（27.2 加仑， SiO_2 占 TiO_2 重量的 3.0%），1 小时内用 20% 盐酸溶液将所得料浆的 pH 值调到 7.0，同时用蒸汽使温度保持在约 95°C 。酸的加入一结束就停止蒸汽的通入，并将料浆熟化 1 小时。然后在保持料浆 pH 值接近中性条件下，在 20 分钟内同时加入铝酸钠（28.3 加仑， Al_2O_3 占 TiO_2 重量的 2.6%）和盐酸。添加结束后将料浆熟化 30 分钟，再将 pH 值调至 5.0-5.5 之间。将所得料浆过滤并
25 充分清洗，使颜料的最终电阻大于 8 千欧姆。过滤出来的颜料干燥后用流能磨（粉碎机）进行研磨。在研磨前向颜料中添加三羟甲基丙烷（碳含量占 TiO_2 重量的 0.18%）。

颜料分散性的测试如下：

将 278 克 Beckosol 10-060 长链豆油醇酸树脂 (65% 固含量) 和 362 克 TiO_2 颜料的混合物加入到 1000 毫升聚乙烯三倾口烧杯中。用 6 英寸刮刀将颜料和液态树脂进行混合直到二者完全润湿。然后将三倾口烧杯放到一个带水套的不锈钢包中, 该不锈钢包安放于一个实验室用 Hockmeyer Disperser 中。一个 3 英寸的 Cowles 叶片置于距离烧瓶底部 1/4 英寸距离内, 将颜料/树脂混和物以 650 RPM 的速度研磨 1 分钟。研磨后, 将 106 克研磨物与 119 克 Beckosol 10-060 树脂一起加入一金属涂料罐中并在涂料震动器上震动 10 分钟。然后用 Hegman 仪测量分散度, 其中涂料被压延, 对应于 Hegman 值在 7 和 4 之间的未分散的颗粒数被记录下来。对于分散性不好的样品, 一旦该读数达到 40, 就不能继续读数, 简单地记做 40+。每个样品要测量多次, 最终取平均值。该测量结果表明了在低分散能量下颜料向树脂中进行分散的容易程度。测量值越低的表明越容易分散。

第二种测试各种颜料分散性的方法与上面提到的相似, 不同之处在于颜料/树脂的混合物先以 650 RPM 研磨 3 分钟, 再以 1750 RPM 研磨 5 分钟, 最后以 3000 RPM 再研磨 5 分钟。第二种方法的结果给出了在高能量密集型研磨后所能达到的极限性能。

对按照实施例 2 制备的颜料与几种市售颜料的易分散性结果进行了对比。测试结果见表 2。表中商业 A 至 C 级颜料已经过二氧化硅和氧化铝的表面处理, 商业 D 和 E 级主要经过氧化铝和氧化锆的表面处理。商业 B 至 E 级颜料表面含有有机酸分散助剂 (参见实施例 2 向颜料中添加三羟甲基丙烷)。表中数据表明在足够能量下大多数的颜料最终都能很好地分散于树脂中 (例如读数小于 15)。但是唯独按本发明方法得到的颜料能在低研磨能量下具有好的分散性。也就是说, 本发明方法得到的颜料具有上述各商业级别颜料所没有的易分散特性。

表 2

易分散性对比：本发明颜料与商业上通用级或耐用级产品

<u>TiO₂ 颜料</u>	<u>低能态下计数</u>	<u>高能态下计数</u>
实施例2	3.2	2.7
商品A	40+	5.7
商品B	40+	5.0
商品C	40+	3.0
商品D	40+	8.7
商品E	40+	25.2