

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02805403.2

[51] Int. Cl.

C09C 1/36 (2006.01)

C01G 23/07 (2006.01)

C08K 9/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 7 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1266228C

[22] 申请日 2002.2.14 [21] 申请号 02805403.2

[30] 优先权

[32] 2001.2.23 [33] US [31] 09/792,457

[86] 国际申请 PCT/US2002/004403 2002.2.14

[87] 国际公布 WO2002/068544 英 2002.9.6

[85] 进入国家阶段日期 2003.8.22

[71] 专利权人 千年无机化学材料公司

地址 美国马里兰州

[72] 发明人 斯蒂芬·P·金奈尔德

安妮·康佩奥托

审查员 芮定坤

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 过晓东

权利要求书 3 页 说明书 19 页

[54] 发明名称

制造高度不透明的耐用颜料的改进方法

[57] 摘要

本发明涉及结合有致密二氧化硅涂层的改进二氧化钛颜料及其生产方法。该颜料优选地由氯化物方法从二氧化钛基料生产，其中生产过程以下述顺序包括下列步骤：(a) 从氧化剂流出物中部分或基本上除去盐；(b) 添加分散剂；(c) 研磨产生高度分散、高度解聚集的浆料，接着用致密二氧化硅表面处理。使用本发明方法制备的颜料表现出与高度光泽、高度不透明的颜料相当的光学性质，并且维持了比传统的用致密二氧化硅处理的颜料更好的耐用性。

1、一种处理从制造二氧化钛的氯化物法获得的二氧化钛的方法，其依序包括下列步骤：(a) 降低掺杂在所述二氧化钛中的盐含量；(b) 形成包括二氧化钛的分散液；(c) 研磨分散液；以及(d) 用硅酸钠或硅酸钾在 7—10 的 pH 下对二氧化钛进行表面处理，以便相对于二氧化钛，使 1—15% 的二氧化硅涂覆在二氧化钛上。

2、如权利要求 1 的方法，其中所述盐含量通过过滤降低。

3、如权利要求 1 的方法，其中所述盐含量通过洗涤降低。

4、如权利要求 3 的方法，其中所述二氧化钛在洗涤前与水一起存在于滤饼中，并且在洗涤步骤中使用等于或高于滤饼中水体积的洗涤水体积。

5、如权利要求 2 的方法，其中所述二氧化钛在过滤前存在于浆料中，并且调节该浆料至 pH 于 5 到 9 之间。

6、如权利要求 5 的方法，其中所述浆料被过滤并洗涤，直至盐含量降低到小于 2.2% 的值，该值以相对 TiO_2 浓度的 NaCl 重量表示。

7、如权利要求 5 的方法，其中所述浆料被过滤并洗涤，直至盐含量降低到小于 0.5% 的值，该值以相对 TiO_2 浓度的 NaCl 重量表示。

8、如权利要求 1 的方法，其中所述分散液用分散剂形成。

9、如权利要求 8 的方法，其中所述分散剂是电荷稳定剂。

10、如权利要求 8 的方法，其中所述分散剂是磷酸盐、胺、柠檬酸的盐或者聚丙烯酸酯。

11、如权利要求 8 的方法，其中所述分散剂是酸。

12、如权利要求 11 的方法，其中所述分散剂是盐酸。

13、如权利要求 1 的方法，其中所述研磨通过在垂直或水平介质研磨机中的湿研磨来实现。

14、如权利要求 1 的方法，其中所述表面处理在间歇或连续操作中实现。

15、如权利要求 1 的方法，其中在所述二氧化钛上形成致密二氧化硅涂层。

16、如权利要求 15 的方法，其中所述致密二氧化硅涂层在两个或多个阶段实施，每个阶段包括向二氧化钛中加入硅酸钠或硅酸钾并用酸中和。

17、如权利要求 1 的方法，其中所述分散液用酸性分散剂来形成，并且形成的分散液是酸性分散液，而且用硅酸钠或硅酸钾处理包括向研磨后的酸性分散液中添加硅酸钠或硅酸钾。

18、一种改进二氧化硅涂布的二氧化钛颜料光泽特性的方法，依序包括以下步骤：(a) 形成含有从制造二氧化钛的氯化物法获得的二氧化钛的混合物；(b) 降低掺杂在混合物中的盐含量；(c) 向混合物中加入分散剂；(d) 研磨混合物；(e) 通过用硅酸钠或硅酸钾在 7-10 的 pH 下表面处理来用二氧化硅涂布混合物中的二氧化钛；以及(f) 从混合物中回收二氧化钛颜料。

制造高度不透明的耐用颜料的改进方法

技术领域

本发明涉及制造用致密二氧化硅层包封并且具有改进光学性质的二氧化钛颜料的方法。

背景技术

二氧化钛(TiO_2)由于其高折射率和低反应性而成为商业上首选的白色颜料。但是,二氧化钛也是一种光催化剂,它能破坏结合的聚合物中的聚合粘结剂。二氧化钛颜料(也称作“钛白”颜料)的生产商们已经发展了许多表面处理方法,其中无机和有机化合物被加到原始钛白基料中,两者都可以降低光催化活性并改进颜料的分散度。典型的无机表面处理通常是从水溶液中沉淀出元素包括钛、铝、亚磷、锆、锡和硅的氧化物或氢氧化物,或者它们的混合物。

在所有可选择的途径中,到目前为止只有二氧化硅处理能够在商业水平上提供最大的耐用性。更具体而言,需要二氧化硅以致密的形态沉淀,从而最优化耐用性。不幸地是,致密二氧化硅处理不能达到其它无机表面处理如钛白和氧化锆所能获得的不透明度。因为二氧化钛的主要作用是作为不透明剂,所以市场上已经分成两种通用的类别:“耐用”及“通用”级或高度不透明级。虽然在过去十年里已经趋向于更高不透明度的致密二氧化硅处理的类别,但是不透明度通常是从那些典型地建立在“超耐用”级钛白基准上的材料中降低二氧化硅的水平来改进的。

用致密二氧化硅处理包括二氧化钛的氧化物,在现有技术中有所描述。改进致密二氧化硅处理颜料的分散性或光学性质的方法也是

已知的,例如包括添加氧化铝外涂层或者使用致密和多孔二氧化硅的组合。

已经发现在致密二氧化硅处理并洗涤后,但是在干燥前使用研磨步骤可以使颜料具有良好的粒度分布。对于二氧化硅处理使用立体的稳定剂,例如有机脂肪酸的碱金属盐,可以制备带有致密无定形二氧化硅涂层的不聚集的水不溶性颗粒。已经使用对致密二氧化硅至少一部分沉淀施用超声振动,从而在适度的温度和可接受的速率下在无机颗粒上生产满意的致密二氧化硅涂层。已经尝试使用单体前体,例如四乙基原硅酸盐来获得基本上均匀且同质的致密二氧化硅涂层,期望能降低处理水平并产生更高的光泽。

当上述方法试图克服光泽、光学和耐用性间的折中方案时,都不能发展一种真正克服该问题并且提供带有良好光学和光泽性质的高度耐用的致密二氧化硅涂布颜料的方法。

发明内容

本发明涉及结合有致密二氧化硅涂层的改进二氧化钛颜料及其制造方法。该颜料优选地由氯化物方法从二氧化钛基料生产,其中制造过程依次包括下列步骤:(a)从氧化剂流出物中部分或基本上除去盐;(b)添加分散剂;(c)研磨制造高度分散、高度解聚集的浆料,接着用致密二氧化硅表面处理。

在一个优选的实施方案中,所述二氧化钛在过滤前存在于浆料中,并且调节该浆料至pH于5到9之间。

使用本发明方法制备的颜料表现出与高度光泽、高度不透明的颜料相当的光学性质,并且维持了比用传统的致密二氧化硅处理的颜料更好的耐用性。

具体实施方式

致密二氧化硅技术已经存在大约四十年了,并且到目前为止不能成功地兼顾颜料特性,通常是光泽度和不透明度。为了更好地理解使

用致密二氧化硅处理时不好不透明度起因所进行的实验已经确定不好不透明度的起因包括向 TiO_2 浆料中加入硅酸盐时引起的颗粒附聚或“粘合”。本发明提供了许多步骤及其顺序，用于成功地用致密二氧化硅涂层涂布二氧化钛颜料并且避免了附聚，因此避免了对光泽和不透明度的有害影响。

二氧化钛在商业上通过硫酸盐或者氯化物路线来生产。在这两种路线中，氯化物路线在经济和产品性能方面具有明显的优势。绝大多数未来的生产将通过氯化物路线来生产，事实上不可能在任何主要的工业化国家建立任何进一步的硫酸盐路线工厂。在氯化物方法中使用致密二氧化硅生产颜料而不牺牲其耐用性或光学性质的能力是二氧化钛工业的主要焦点。

氯化物方法是公知的并且不需要详细的说明，其中四氯化钛与氧气在高温反应器中反应(氧化反应)，接着在长的管道，有时称作烟道中迅速冷却。但是，有两个步骤对现代的氯化物工厂是关键的，并且对使用在这些工厂中制备的基料来生产致密二氧化硅处理的颜料有着重要的影响。

实际上，所有工业氯化物颜料工厂使用铝作为氧化期间的关键添加剂，铝通常作为氯化铝与四氯化钛或氧气一起加入。氯化铝起着促进金红石晶体形成并且产生不太光敏的基料的作用。由于反应条件，基料通常富集在铝化合物的表面上。尽管典型地只加入以相对于 TiO_2 的重量百分数表示的 0.5-2% 的 Al_2O_3 ，但是它们大部分位于表面上并且特别在氧化步骤后与水接触后而被适度地水合化。氧化剂流出物通常与水混合，形成在随后步骤如研磨和表面处理步骤中加工的浆料。由于一些铝的缓冲作用，浆料的 pH 通常在约 3.5~4pH。原始基料典型地具有约 7-8 的等电点。

所有氧化过程共有的另一个因素是当产物流出反应器时需要快速淬灭反应，从而避免不希望的颗粒生长。这通常通过将反应产物输

入外部冷却的烟道,从而快速冷却流出气流及夹带的二氧化钛颗粒的方法来实现。为了确保良好的热传递,通常向热的气流中添加擦洗剂,从而除去任何在冷却烟道内壁上过度集结的颜料。常用的擦洗剂包括沙子、NaCl、KCl、CsCl 和二氧化钛压实颗粒。现有技术也教导了双峰粒度分布的擦洗剂是特别有效的,并且教导了使用盐优于使用沙子,包括降低的烟道磨损和使用袋滤器来分离二氧化钛与氯化物时在压力降上的明显降低。

沙子或压实或煅烧的 TiO_2 可以用于擦洗烟道,维持有效的热传递。在此情况下,浆料中的盐含量应该较低,但是盐源仍就保留。残留的氯和可能未反应的氯化铝或甚至四氯化钛将导致形成盐, pH 从原始氧化剂流出物的正常酸性 pH 值上升到致密二氧化硅起作用的碱性 pH 范围。使用碱如氢氧化钠来增加 pH,同时原位形成 NaCl。这种方式下产生的盐量是显著的,其水平达到相对于 TiO_2 重量约 1%(w/w)的 NaCl。

致密二氧化硅处理典型地在碱性条件下进行,加入硅酸盐之前 pH 经常在约 9-10。在这种条件下,由于基料相对高的等电点不可能获得高度分散的浆料。向包含絮凝物的浆料中加入硅酸盐导致能有效粘合粒子的硅酸铝的形成。这些铝硅键在传统的研磨条件如液力磨矿或“微粉化”下很难断裂。因为可溶的硅酸盐沉积到颗粒的表面,随后涂布了更多的二氧化硅,得到很难微粉化的产品。

处理期间的粒度测量表明向氧化剂流出物的浆料中添加硅酸盐导致了粒子的附聚。为了避免这种附聚,高度分散的浆料通过下述步骤制备:(i) 中和并洗涤原始氧化剂流出物,从而基本上降低盐含量;(ii) 用含有分散剂的水再浆化中和并洗涤的流出物(也称作基料);和(iii) 研磨所得的混合物,产生高度稳定的分散浆料。通过粒度测量表明向这种浆料中添加硅酸盐不会产生附聚,并且导致洗涤、干燥并微粉化后的颜料带有与用硫酸氧钛和氧化铝处理的颜料等同的粒度分

布, 硫酸氧钛和氧化铝处理是公知的能给出极好不透明度的典型通用处理方法。

加入硅酸盐时发生附聚的盐的水平是浆料絮凝程度的函数。粘度对用 0.2% 磷酸盐分散的浆料的盐浓度的测量表明在每升约 7 克 NaCl 处的明显转折点。在此浓度之上, 由于絮凝度的增加粘度稳定地上升。因此, 对最小化絮凝存在每升 7 克 NaCl 的上限。有时将盐的浓度通称作相对浆料中 TiO_2 浓度的百分数。因此, 对于每升 300 克 TiO_2 的浆料(典型的表面处理浓度), 每升约 7 克的 NaCl 浓度等同于相对 TiO_2 的 2.2% w/w 的 NaCl。在每升 700 克 TiO_2 时, 相同的浓度仅等于相对 TiO_2 的 0.8% w/w 的 NaCl。因此, 所希望的 TiO_2 浓度越高, 以 TiO_2 浓度的百分数表示的需要的盐的浓度越低, 以避免超过每升约 7 克的 NaCl 绝对浓度。典型地, 最高的浓度在湿研磨阶段是最有利的, 其中实际使用的是每升约 1000 克 TiO_2 的浓度。为了在研磨期间得到良好分散的浆料, NaCl 的浓度基于 TiO_2 不应该超过 0.5% w/w。在计算盐的总量时应该考虑 TiO_2 粒子占据的体积。

在基料的表面处理期间, 盐以处理试剂如硅酸钠和酸, 例如 HCl 或 H_2SO_4 的形式引入浆料中。这些盐能以与来自氧化步骤的基料中存在的盐相同的方式诱导絮凝。用每升 7 克的 NaCl 浓度作为临界值, 该值等于每升 3.74 克 Na_2O 。对于 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ 的比例为 3.2 的典型硅酸钠而言, 该浓度相应于每升 12 克 SiO_2 。在每升 300 克 TiO_2 的浓度时, 该值等于 4% SiO_2 。也就是说, 高达 4% 的 SiO_2 可以作为硅酸钠加入到含有每升 300 克 TiO_2 的浆料中, 并且保持低于每升 7 克 NaCl 的临界值。在上述水平以上, 最终将发生一些絮凝。这是在环境中当加入硅酸钠之前起始浆料中存在可忽略的 NaCl 时的情况。任何残留的盐都会有附加的影响, 并且将降低能沉积的 SiO_2 的量, 尽管其粒子是分散态的。甚至是在不使用盐来擦洗烟道时, 当调节 pH 从氧化剂流出物的正常酸性值到二氧化硅处理所需的碱性环境时, 中和残留

氯化物所产生的盐仍是有害的。举例来说，假定 TiO_2 的浓度为每升 300 克，对于 0.5% 的残留 NaCl (相对 TiO_2 , w/w)，在发生絮凝前可以加入的最大的 SiO_2 量被降低到 2.8%。因此，在表面处理前使之具有最低的实际盐浓度，从而获得盐浓度降低带来的最大利益是可取的。

因为总是存在某些残余离子，从浆料或基料中完全除去所有的盐是不切实际的。如上所述，在表面处理前使之具有最低的实际盐浓度是可取的。因此，本发明仅需要除去商业实践中的盐部分。预期将除去基料中基本上盐的量，但是基料并不是完全无盐的。如果基料基本上不含盐，本发明的优点将可以实现，也就是说采取商业上的实际步骤来基本上除去盐的量。优选地，其中使用足以至少替换滤饼中所含理论体积液体量的水的基料是足够的。例如，带有 50% 固体含量的滤饼每 50 克 TiO_2 将含有 50 克液体。用足以置换盐水的足量水 (在此情况下是 50 克) 洗涤滤饼将满足“基本上无盐”的需求。当中和并脱水时，对于真空过滤氧化剂流出物的固体含量典型地是 50-60%，对于压力过滤要高于 60%。实际上，比理论置换体积轻微过量可用于确保相容的产品质量。优选地使用去离子水来洗涤。

已经发现改变以下三个步骤的顺序会导致明显不同的终产品：(i) 中和并洗涤原始氧化剂流出物，从而基本上降低盐的含量；(ii) 用含有分散剂的水再浆化所中和并洗涤的流出物；和 (iii) 研磨所得的混合物，产生高度稳定的分散浆料。同样，添加分散剂而不降低盐的含量不会保证高度分散的浆料，即使是接着进行湿研磨步骤。

理想的顺序是首先除去可溶的盐，优选地借助过滤或稀释及沉淀的方法，因为氧化剂流出物对这些过程是十分相容的。优选的方法是使用过滤器中和并洗涤氧化剂流出物。任何类型的过滤器对该方法都是适合的。典型的实例是旋转真空过滤器、压滤器或膜滤器。盐的含量被基本上降低至正常过滤实践容易得到的水平，因此滤饼中的盐水基本上以基于滤饼中所含的液体至少为 1:1 洗涤比例由清水置换。

然后用分散剂再浆化基本上降低了盐含量的基料。对于本发明目的，术语“分散剂”包括分散稳定剂，例如酸及其它允许或增强自然分散的试剂。尽管常用的分散剂，例如磷酸盐、柠檬酸及其盐，如柠檬酸钠、以及胺是十分适合的，但是任何类型的分散剂都是适合的。还可以使用分散剂的混合物。适当的分散剂，包括那些典型地加入二氧化钛浆料中用于砂磨和湿磨的化合物都是公知的，或者很容易由本领域技术人员确定。一些适当的分散剂参见文献，例如“Titanium Its Occurrence, Chemistry and Technology,” by Jelks Barksdale, 2nd Ed., 1966, The Ronald Press Co. 其它用于湿磨的分散剂实例可以在美国专利 4,052,223、4,447,271、5,203,916 和 5,730,796 号中发现。

除了加入足够的量产生稳定的分散液外，分散剂的量并不关键。分散剂的合适量或水平可以通过试验如分散剂需要试验，使用粘度对所加分散剂量的曲线容易地获得。该试验在颜料工业中是公知的，并且对本领域技术人员是熟悉的。

可以使用酸如盐酸作为分散剂。当分散剂是酸时，优选地向酸性湿磨基料中直接加入二氧化硅源如硅酸钠，而不是在加入硅酸盐之前增加 pH。硅酸盐溶液中的碱性典型地足以将 pH 升高到对致密二氧化硅处理有利的碱性环境。由于在二氧化钛粒子上是富氧化铝的表面，等电点足够高使得简单降低 pH 就可以使表面电荷增加到足以产生稳定的分散液。令人惊奇地是发现即使浆料在添加硅酸盐溶液时流过零电荷点(酸稳定的分散液具有正电荷，而二氧化硅处理所需的碱性条件使粒子具有负电荷)，与传统的处理相比附聚也基本上降低了。

优选地，加有分散剂的浆料将是碱性浆料，典型的 pH 范围在约 7-10。这就保证对于任何硅酸盐的加入浆料也保持在等电点之上，并且是最稳定的条件。

第三步是研磨浆料。研磨优选地进行到需要实现高度分散的浆料的程度。介质研磨，例如砂磨和水平介质研磨是优选的。这些研磨方

法以及其它适当的研磨方法对于本领域技术人员是熟悉的。洗掉可溶盐的益处是对于相同的粘度可以得到基本上更高的固体物含量,并且在湿研磨阶段导致产量的增加。使用研磨步骤来打碎过大的附聚体并且分散二氧化钛。当硅酸盐涂布任何带有致密二氧化硅壳的附聚体时,在带有低水平粗粒子的湿研磨中产生浆料是所希望的。在更高固体物含量下操作对于给定的产量允许增加保留时间,因此有利于实现更程度的研磨。

湿磨步骤后得到的产物由高度分散的浆料组成,该浆料对加入硅酸盐是稳定的,并且添加高达 5%的硅酸盐(以相对 TiO_2 的 SiO_2 百分数表示)时也不附聚,当添加的硅酸盐的水平达到至少 15%时也仅出现适度的附聚。惊奇地是甚至在向高度分散的浆料中加入增加导电率至未洗涤浆料相似水平量的硅酸盐溶液(也是盐源)时,附聚降低更多。

将用上述方法制备的高度分散的浆料用于致密二氧化硅处理的颜料还具有其它的优点。在完成表面处理后,洗涤颜料除去可溶的盐并且在微粉化之前干燥,得到 TiO_2 的终产品。向含有絮凝颗粒的浆料中添加可溶性硅酸盐时通常会发生附聚,这种附聚会产生具有高含水量的网络型结构的滤饼。向高度分散的浆料中加入硅酸盐不会形成这种网络结构,而且在表面处理和洗涤后颜料的固体物含量基本上是更高的。这就降低了干燥所需要的能量并且带来明显的产量利益,因为干燥是生产过程的瓶颈步骤。

致密二氧化硅表面处理可以间歇或连续进行,并且这并不特别重要,只要处理条件能够产生致密二氧化硅包封的颜料粒子就行。“一次全部(all-in)添加”或“协同添加(co-addition)”的方法都是合适的。在“一次全部添加”方法中,所有硅酸盐(硅酸钠或硅酸钾是常用的实例)全部加入浆料中,接着用酸如盐酸或硫酸来中和。在“协同添加”方法中,硅酸盐和酸同时加入,从而维持二氧化硅沉积的目标

pH。硅酸盐和酸的协同添加的优点在于对于任何给定的二氧化硅水平，处理期间离子强度最小。这就允许在由于表面处理试剂自身原位形成的盐而引起附聚之前沉积更高水平的二氧化硅。但是协同添加硅酸盐在实际使用，特别是在工业环境中使用时也会引起问题。主要问题是 pH 探针本身会被致密二氧化硅层涂布并且很快变得不准确。在协同添加处理中控制 pH 是关键步骤，它会导致不良的处理控制并且也是高维护费用的来源。间歇式处理基本上克服了这些缺点，只要良好地控制酸流，在大量硅酸盐中和期间不需要测量 pH。

已经发现用分离的二氧化硅处理可以获得一次全部添加和协同添加两者的优点。在该方法中，硅酸盐部分加入高度分散的浆料中，然后加入酸，通过降低 pH 到二氧化硅基本上沉淀的水平使二氧化硅涂布到粒子上。低于 10 的 pH 是希望的，但是必须小心，使 pH 不能太低，否则可以导致粒子的附聚。典型地，在加入酸后 pH 应该高于约 7。向浆料中加入剩余的硅酸盐并且以传统的方式用酸来中和。已经发现通过在颜料粒子的表面上首先涂布一部分二氧化硅，浆料更容易耐受硅酸盐的进一步添加并且抵制附聚。

每步中加入的量取决于总的目标二氧化硅水平。在小于约 3% 二氧化硅的水平时，将二氧化硅分成两步添加是不利的，因为在一步全部加入硅酸盐的处理中不会发生明显的附聚。在总水平高于约 3% 时，发现约 2% 的初始硅酸盐水平是令人满意的。如果需要特别高水平的二氧化硅，将二氧化硅分成三步或更多步添加是有利的。

致密二氧化硅可以通过间歇或连续的方法来实现。在间歇式处理方法中， TiO_2 基料被装入容器中，并且以想要的顺序添加反应物，在完成处理后放出处理的产物。在连续处理方法中，维持 TiO_2 基料连续流过串联的容器组，同时以想要的顺序添加反应物，并从最后的容器中连续放出处理的产物。或者可以使用长的管道或管子通过 TiO_2 基料，并在沿管道不同点添加反应物。

只要使用通过除盐、分散和湿磨来制备的基料作为处理的起始材料，对于致密二氧化硅处理使用间歇或连续方法就并不重要了。理想地应该具有良好的搅拌来确保处理试剂、特别是用来中和硅酸盐的酸的快速混合。这就避免了高的酸浓度区和不良的、非控制的二氧化硅沉淀。低粘度的浆料是十分有利的。通过除盐、分散和湿磨制备的基料具有低的粘度。另外，通过避免在硅酸盐加入时形成网状结构并且保持作为不连续粒子的分散，可以使粘度保持低的水平并且对于控制的二氧化硅沉淀确保了极好的混合。可以通过在更高的固体物含量下处理来利用低的浆料粘度。这对于在间歇处理方法中给定的循环时间或者在连续处理方法中给定的流速下对增加产量是有利的。或者可以使用更高的固体物含量来增加二氧化硅的沉积或者固化时间，从而确保最优地包封。

粒度的测量使用室内技术进行，该技术测量在许多波长下稀的粒子悬浮液的吸光度并且在基于米氏光散射理论假定粒度分布是对数正态分布的情况下，计算平均和标准偏差。测试方法具有平均 0.45 微米的上限，但是对于本发明并没有限制，因为想要的粒度约在 0.3 微米。

使用既定的反应来测量光催化活性，其中异丙醇在 TiO_2 和 UV 光源的存在下被氧化成丙酮。连续搅拌的 4 克颜料在 20 毫升异丙醇中的混合物被暴露到 UV 灯下 2 小时。所得溶液被离心，并且样品的上清液用气相色谱分析丙酮含量。光照后丙酮的浓度越高，颜料的催化活性越高(即更不好的耐用性)。

通过在双辊研磨机上使 100 重量份含碳黑的柔性聚氯乙烯与 4 份重量的颜料复合的方法来测试着色强度。得到的灰色垫料在热压机上压榨，从而制备用于颜色测量的光滑平面。在 Hunterlab 色度计上读出 L^* 和 b^* 的值。高的 L^* 值表示高的不透明度，并且更负的 b^* 值表示更小的粒度或者降低的附聚程度。

下面的实施例给出了本发明优选的实施方案。这些实施方案只是例释性的，并没有打算且也不应该理解为以任何方式来限制本发明。

比较例 1

已经用水浆化成每升约 650 克浓度并且用过氧化氢与残留氯气反应了的氧化剂流出物被砂磨，从而降低粗糙的部分。该浆料在每升 300 克的浓度(gpl)下被筛选并加热到 85°C。用 NaOH 调节 pH 至 9.5，接着加入足量的硅酸钠溶液，得到相对 TiO₂ 为 2.8%的 SiO₂。在加入硅酸盐前及后立即取出热的浆料样品并测量粒度(微米)。

加入硅酸盐前	加入硅酸盐后
0.296	>0.45

实施例 1

氧化剂流出物在过氧化物处理后用水成浆并且调节到 600 gpl。浆料用 200 gpl 的 NaOH 溶液中和至 pH 为 7-7.5 并且加热到 60-70°C。然后该中和的基料在真空过滤器上脱水并且对浆料中存在的每克 TiO₂ 用 1.5 克热的软化水洗涤。基本上无盐的洗涤后浆料用相对 TiO₂ 以 P₂O₅ 表示的 0.2%的六偏磷酸钠再浆化并调节到 600 gpl。该浆料被湿磨，产生高度分散的二氧化钛浆料。湿磨后浆料的 pH 约为 8。

稀释浆料至 300 gpl，并且筛选分离研磨介质。再调节浆料到 pH 9，接着加热至 85°C。以相对 TiO₂ 为 1% SiO₂ 的增量添加硅酸钠溶液，并且在每次添加后取出样品测量其粒度。测量的粒度列于下表中。

增量	平均粒度(微米)
加入硅酸盐前(空白)	0.276
1% SiO ₂	0.280
2% SiO ₂	0.280
3% SiO ₂	0.280
4% SiO ₂	0.280
5% SiO ₂	0.280
6% SiO ₂	0.292
7% SiO ₂	0.294
8% SiO ₂	0.298
9% SiO ₂	0.302
10% SiO ₂	0.304
11% SiO ₂	0.306
12% SiO ₂	0.310
13% SiO ₂	0.314
14% SiO ₂	0.314
15% SiO ₂	0.316

可以看出使用已经洗涤、加入分散剂并湿磨了的基料,即使在硅酸盐的体积相当于 15% SiO₂ 时,与仅在 2.8%当量二氧化硅时就发生附聚的比较例 1 相比,附聚被基本上降低了。

实施例 2

氧化剂流出物在过氧化物处理后用水成浆并且调节到 300 gpl。浆料被加热到 70°C 并且用 200 gpl 的 NaOH 溶液中和至 pH 为 7 到 7.5。然后该中和的基料在真空过滤器上脱水并且对浆料中存在的每克 TiO₂ 用 1.5 克热的软化水洗涤。基本上无盐的洗涤后浆料用相对 TiO₂ 以 P₂O₅ 表示的 0.2% 的六偏磷酸钠再浆化并调节到 600 gpl。该浆料被湿磨,产生高度分散的二氧化钛浆料。湿磨后浆料的 pH 约为 8。

稀释浆料至 300 gpl，并且筛选分离研磨介质。再将浆料加热至 85°C。在添加硅酸盐前没有进一步进行 pH 调节。加入足量的硅酸钠，得到相对 TiO₂ 为 2.7% 的 SiO₂。与比较例 1 一样，在添加硅酸盐前后取出样品并测量粒度。

加入硅酸盐前	加入硅酸盐后
0.274	0.276

可以再次看出已经中和、洗涤、分散并砂磨的浆料对添加硅酸盐是非常稳定的。

添加硅酸盐后，通过在超过约 1 小时的时间内缓慢加入 HCl，二氧化硅沉淀到二氧化钛粒子上。取出样品，中和至 pH 约为 8。在 pH 8 以下不进行进一步的粒度测试，因为在低于该 pH 时样品趋向于絮凝。总共需要 80 毫升的 HCl 来降低 pH 至 8。每加入 10 毫升时测量粒度。

HCl 毫升数	10	20	30	40	50	60	70	80
平均粒度	0.276	0.278	0.278	0.278	0.278	0.280	0.280	0.282

可以看出在整个二氧化硅沉淀过程中粒度的生长可以忽略。每个粒子由致密二氧化硅壳涂布，同时保持高度分散。

实施例 3

氧化剂流出物按照实施例 2 中和、洗涤、分散并湿磨。基料被调节至 300 gpl 并加热到 85°C。加入足量的硅酸钾，得到相对 TiO₂ 为 4.5% 的 SiO₂。在超过约 1 小时的时间内缓慢加入 HCl，从而将二氧化硅沉淀到二氧化钛粒子上。在整个处理期间测量粒度，直至 HCl 加入步骤中 pH 达到 8。下表是所测量的粒度。

步骤	加入硅酸盐前	加入硅酸盐后	1/5 th HCl	2/5 th HCl	3/5 th HCl	4/5 th HCl	5/5 th HCl
平均粒度	0.278	0.280	0.292	0.368	0.418	>0.45	>0.45

可以看出粒度并不特别受硅酸盐溶液加入的影响,但是在加入五分之二的酸后粒度明显增长。

实施例 4

氧化剂流出物按照实施例 2 中和、洗涤、分散并湿磨。基料被调节至 300 gpl 并加热到 85°C。加入足量的硅酸钠,得到相对 TiO₂ 为 4.5% 的 SiO₂。在此情况下,以两等份量加入硅酸盐,在加入第二部分硅酸盐前,加入盐酸来沉淀第一部分硅酸盐。在整个处理期间测量粒度,结果列于下表中。

步骤	平均粒度
加入硅酸盐前研磨的基料	0.278
加入 2.25% SiO ₂ 后	0.280
加入 HCl 至 pH 9 后	0.280
加入 2 nd 2.25% SiO ₂ 后	0.282
加入 1/6 th HCl 后	0.284
加入 2/6 th HCl 后	0.288
加入 3/6 th HCl 后	0.296
加入 4/6 th HCl 后	0.298
加入 5/6 th HCl 后	0.312
加入 6/6 th HCl 后	0.322

可以看出与实施例 3 相比,相对于在处理开始时加入全部体积的硅酸盐,使用 2 阶段二氧化硅沉淀步骤发生了更少的附聚。事实上,在第一部分 2.25% 二氧化硅通过用 HCl 调节至 pH 9 沉淀后,附聚可以忽略,这从实施例 2 的结果中可以预期,因为沉淀 2.7% SiO₂ 只有可忽略的附聚发生。

比较例 2

通过加入相对 TiO_2 以 P_2O_5 表示的 0.2% 的六偏磷酸钠来处理一定量的氧化剂流出物，并且加入 NaOH 使 pH 为 9.5。基料在湿磨前没有洗涤除盐。使用与前述样品相同的研磨条件来研磨浆料。然后将研磨的浆料与研磨介质分离、稀释到 300 gpl，并且加热至 85°C 。向此浆料中加入足量的硅酸钠，得到相对 TiO_2 为 2.7% 的 SiO_2 。在加入硅酸盐前后立即测量粒度。

加入硅酸盐前	加入硅酸盐后
0.322	>0.45

可见添加分散剂和不洗涤湿磨不能在加入硅酸盐时避免附聚。由于来自氧化步骤的盐，浆料实际上在使用强碱磷酸盐条件下比不含磷酸盐分散剂而在酸辅助下研磨的基料(比较例 1)更加不可研磨。

比较例 3

使用如比较例 1 中的条件已经研磨的基料样品被中和并洗涤，除去可溶盐。该基料用相对 TiO_2 以 P_2O_5 表示的 0.2% 的六偏磷酸钠再浆化并且调节到 300 gpl TiO_2 。然后将基料加热到 85°C ，并以硅酸钠的形式加入 2.7% SiO_2 。再在超过约 1 小时的时间内缓慢加入 HCl 。在整个处理期间取出样品并测量粒度，直至在加入 HCl 步骤期间 pH 达到 8。结果列于下表中。

步骤	平均大小
湿研磨后的初始基料	0.286
洗涤并用磷酸盐再浆化后的基料	0.344
加入 2.7% SiO ₂ 后	0.398
加入 1/8 th HCl 后	0.398
加入 2/8 th HCl 后	0.406
加入 3/8 th HCl 后	0.398
加入 4/8 th HCl 后	0.394
加入 5/8 th HCl 后	0.408
加入 6/8 th HCl 后	0.412
加入 7/8 th HCl 后	0.410
加入 8/8 th HCl 后	0.422

可见将顺序从洗涤/分散/砂磨改变为砂磨/洗涤/分散, 即使基料含盐低时, 仍会发生明显的附聚。为了使分散程度最大, 湿磨应该是在添加硅酸盐前的最后步骤。

比较例 4

除了加入足量的硅酸钠, 得到相对 TiO₂ 为 4.5% 的目标 SiO₂ 外, 按比较例 1 中相同的方式处理已经如比较例 1 中湿磨的氧化剂流出物。在这种如同其它实施例中致密二氧化硅被沉淀的情况中, 处理以下面的方式完成。加入硅酸盐溶液后, 在超过约 1 小时的时间内加入 HCl, 使目标 pH 为 4-5(当 pH 达到 8 时停止粒度取样)。然后与 HCl 一起加入铝酸钠, 维持目标 pH 为 5-6。加入足量的铝酸钠, 得到相对于 TiO₂ 2% 的 Al₂O₃。调节 pH 到 6, 老化 15-20 分钟并且再调节到 pH 6, 然后过滤洗涤除去可溶盐。对每克 TiO₂ 使用约 3.3 克热的软化水洗涤。然后在约 110°C 下干燥洗涤后的基料。当在旋转转筒中混合时, 所有样品用三羟甲基丙烷(TMP)溶液喷雾, 使之带有约 0.3-0.4% 的 TMP。然后, 样品在液力研磨机上微粉化, 得到二氧化钛颜料的最终样品。所有样品在相同条件下微粉化。

比较例 5

用 0.18% 的磷酸盐、含 1% TiO_2 的硫酸氧钛和 2.7% Al_2O_3 处理已经按比较例 1 湿磨的氧化剂流出物。该颜料被洗涤、干燥、用 TMP 掺杂并微粉化。该颜料表示高度不透明的极好的通用级别。

实施例 5

除了用 1% 添加水平的单异丙醇胺代替磷酸盐分散剂外，使用与实施例 4 中相同的程序。

实施例 6

除了用相对 TiO_2 为 0.2% 的柠檬酸代替磷酸盐分散剂外，使用与实施例 4 中相同的程序。在洗涤后的基料和柠檬酸于湿磨前一起再浆化之后，用 NaOH 调节 pH 至 9.5。

测试微粉化后的最终颜料的粒度分布(平均和标准偏差)和丙酮产量。具有降低的平均和标准偏差的颜料是更加光学有效的。高的平均和标准偏差表示在处理期间形成附聚。当与异丙醇混合并用超紫外辐射辐照时，金红石晶体的光催化表面产生丙酮。下表列出了测试的颜料和这些测试中的结果。

颜料	平均偏差	标准偏差	丙酮(ppm)
比较例 4	0.320	1.526	3.3
比较例 1	0.296	1.484	7.9
比较例 5	0.268	1.408	16.3
实施例 2	0.266	1.402	2.9
比较例 2	0.288	1.436	5.2
比较例 3	0.284	1.444	4.0
实施例 3	0.272	1.406	3.7
实施例 4	0.270	1.400	2.2
实施例 5	0.270	1.398	2.9
实施例 6	0.268	1.396	2.6

结果表明当用致密二氧化硅处理时,使用没有除盐,直接加入分散剂并湿磨(比较例 1 和 4)的基料的标准处理比无二氧化硅处理并具有高不透明度颜料的比较例 5 表现出基本上更不好的粒度分布。

使用已经洗涤除盐、用分散剂再浆化并湿磨(实施例 2-6)的基料制备的实例具有等价于或者优于无二氧化硅处理并具有高不透明度的颜料的粒度分布,并且比标准二氧化硅处理的颜料产生更低水平的丙酮。

除去洗涤步骤(比较例 2)或者在湿磨后洗涤(比较例 3),尽管是对标准处理方法的改进,但是并不能同使用已经洗涤、接着分散并最后在表面处理前湿磨的基料制备的样品一样实现极好粒度分布和低丙酮生成的组合。

实施例 7

氧化剂流出物按照实施例 2 中和、洗涤、分散并湿磨。 TiO_2 浓度被调节至 300 gpl,再加热到 80°C ,并且用 HCl 缓慢中和,接着使用 2%的氧化铝来进行 1.25% SiO_2 的涂布。处理的颜料被洗涤、干燥并用购自 Arizona Chemical Corporation 的 0.8% Sylvacote K 微粉化。

比较例 6

氧化剂流出物按与比较例 1 中相同的方式湿磨。湿磨后的浆料被调节至 TiO_2 浓度为 312 gpl,再加热到 80°C ,并且用 HCl 缓慢中和,接着使用 2%的氧化铝来进行 1.25% SiO_2 的涂布。处理的颜料被洗涤、干燥并用 0.8% Sylvacote K 微粉化。

在柔性聚氯乙烯中的着色强度通过在双辊研磨机上混合 TiO_2 和含碳黑的聚氯乙烯,使 TiO_2 浓度达到 4%的的方法来确定。所得的灰色垫料被压榨,并且测量 L^* 和 b^* 的值。高的 L^* 值表示更高的着色强度和更好的不透明度。已经确定 TiO_2 含量变化 4%能引起 L^* 值 1%的

变化。更负的 b*值表示更小的粒度并且指示潜在的附聚程度。

下表列出了多个样品测试的结果。

样品	L*值	Delta b*值	%L*	效率
比较例 4	51.23	+0.19	97.1	-11.6%
比较例 1	52.25	-0.13	99.0	-4.0%
实施例 2	53.70	-0.77	101.8	+7.2%
实施例 6	53.56	-0.69	101.5	+6.0%
实施例 7	53.45	-0.34	101.3	+5.2%
比较例 6	52.76	0	100.0*	

* 任意标准

使用洗涤、分散并湿磨的基料制备的颜料都表现出比标准处理优越的着色强度，并且具有明显更负的 b*值。有趣地是使用洗涤的基料比标准处理着色强度受二氧化硅水平的影响更少。使用已经洗涤、分散并湿磨的基料时，增加二氧化硅改善其耐用性不会导致传统上的光学性质的损失。

在阅读本发明，包括上述的实施例时，可改变的结构和实施方案对本领域技术人员来说是明显的。这些变化被认为完全在本发明的范围和精神内。本发明仅由下面的权利要求及其等价物限定。