(19) UA (11) 73 280 (13) C2

(51)МПК [7] В 41М 5/00, С 01В 33/12, С 08К 3/36

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 2001020871, 22.06.1999

(24) Дата начала действия патента: 15.07.2005

(30) Приоритет: 09.07.1998 US 09/112,540

(46) Дата публикации: 15.07.2005

(86) Заявка PCT:
PCT/US99/13945, 19990622

(72) Изобретатель:
Чепмен Девид М., US,
Микос Деметриус, US

(73) Патентовладелец:
В.Р. ГРЕЙС ЭНД КО.-КОНН., US

(54) Композиция для покрытий, впитывающих чернила

(57) Реферат:

Композиция для бумаги и пленок для струйной печати, содержащая пористые частички оксида металла и вяжущее вещество. Частички оксида металла, используемые в данном изобретении, имеют пористую структуру, чем существенно отличаются от непористых коллоидов кремнезема. Частицы имеют средний размер в диапазоне приблизительно от 0,05 до 3 микрон и такую пористость, что когда водная дисперсия высушена, по крайней мере, 0,5 $см^3/г$ объема пор, определенного при помощи азотного порозиметра BJH, составляют поры размером 600 Å или менее. Частицы также имеют объем пор, определенный на основании вязкости, 0,5 $см^3/г$. Композиция содержит частички, зета-потенциал которых составляет + 20 мВ.

Официальный бюлетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2005, N 7, 15.07.2005. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

UA 73280 C2

UA 73280 C2

(19) **UA** (11) **73 280** (13) **C2**

(51) Int. Cl.[7] **B 41M 5/00, C 01B 33/12, C 08K 3/36**

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL PROPERTY

(12) DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION

(21), (22) Application: 2001020871, 22.06.1999

(24) Effective date for property rights: 15.07.2005

(30) Priority: 09.07.1998 US 09/112,540

(46) Publication date: 15.07.2005

(86) PCT application:
PCT/US99/13945, 19990622

(72) Inventor:
Chapman David M., US,
Michos Demetrius, US

(73) Proprietor:
W.R. GRACE & CO.-CONN., US

(54) Formulation for ink receptive coatings

(57) Abstract:

Formulations comprising novel porous metal oxide particles and binder are particularly suitable for ink receptive coatings, e.g., for ink jet papers and films. The metal oxide particles used in this application have a porous structure that differs significantly from the nonporous silica colloids. The particles have a median particle size in the range of about 0.05 to about 3 microns and porosity such that when an aqueous dispersion of the particles is dried at least 0.5 cc/g of pore volume is from pores having a pore size of 600 Å or less. The particles also have a viscosity derived pore volume of at least 0.5 cc/g. Formulations comprising particles having a zeta potential of +20 mV are also disclosed.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2005, N 7, 15.07.2005. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

UA 73280 C2

UA 73280 C2

(19) UA (11) 73 280 (13) C2

(51)МПК [7] В 41М 5/00, С 01В 33/12, С 08К 3/36

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
2001020871, 22.06.1999

(24) Дата набуття чинності: 15.07.2005

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 09.07.1998 US 09/112,540

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.07.2005

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору PCT:
PCT/US99/13945, 19990622

(72) Винахідник(и):
Чепмен Девід М. , US,
Мікос Деметріус , US

(73) Власник(и):
В.Р. ГРЕЙС ЕНД КО.-КОНН., US

(54) КОМПОЗИЦІЯ ДЛЯ ПОКРИТТІВ, ЯКІ ВБИРАЮТЬ ЧОРНИЛО

(57) Реферат:

Композиція для паперу та плівок для струминного друку, що містить пористі частинки оксиду металу та зв'язуючу речовину. Частинки оксиду металу, які використовуються у даному винаході, мають пористу структуру, чим суттєво відрізняються від непористих колоїдів кремнезему. Частинки мають середній розмір в діапазоні приблизно від 0,05 до 3 мікрон та таку пористість, що коли водна дисперсія висушена, принаймні 0,5 $см^3/г$ об'єму пор, визначеного з допомогою азотного порозиметра BJH, становлять пори розміром 600 Е або менше. Частинки також мають об'єм пор, визначений на основі в'язкості, 0,5 $см^3/г$. Композиція містить частинки, зета-потенціал яких становить +20 мВ.

UA 73280 C2

UA 73280 C2

Опис винаходу

Даний винахід стосується композицій, що містять частинки неорганічних оксидів. Зокрема, цей винахід стосується композицій покриттів для паперу, що вбирають чорнило, які містять нові пористі дрібні частинки неорганічних оксидів, що забезпечують чудове поглинання чорнила та, за необхідності, глянцеву поверхню.

Композиції для покриттів, що вбирають чорнило, як правило, містять різні пропорції неорганічних пігментів і зв'язуючої (-их) речовини (речовин). Пропорції цих компонентів впливають на властивості таких покриттів, наприклад на поглинальну здатність. Одним із способів характеристики співвідношення неорганічного пігменту і зв'язуючої речовини є визначення об'ємної концентрації пігменту (PVC). Об'ємна концентрація пігменту (PVC) визначається як: $100^* V_p/(V_p+V_b)$, де V_p - об'єм пігменту, а V_b - об'єм зв'язуючої речовини.

Якщо значення PVC у композиції для покриттів низьке, зв'язуюча речовина представляє собою однорідну фазу, в якій диспергувані частинки пігменту. Якщо значення PVC у композиції високе, зв'язуюча речовина більше не є однорідною фазою, це означає, що зв'язуюча речовина присутня у кількості, недостатній для того, щоб заповнити проміжки між ущільненими напівтвердими чи твердими пігментними частинками. Кількість, при якій зв'язуюча речовина більше не представляє собою однорідну фазу, відома як критична об'ємна концентрація пігменту (CPVC). У випадках коли, кількість пігменту перевищує CPVC, між ущільненими частинками утворюється сітка пор, і такі пори між частинками служать резервуарами для чорнила, яке згодом наносять на висушену поверхню.

Також з рівня техніки добре відомо, що такі властивості покриттів, які містять неорганічний пігмент і зв'язуючу речовину, як глянцюватість та проникність, залежать від PVC. Див. Outlines of Paint Technology 3 rd ed., W. M. Morgans, Halsted Press (a division of John Wiley & Sons, Inc.) New York, NY, 1990, p. 7. У випадку, якщо в одержаній композиції кількість пігменту нижча CPVC, ефекту матовості досягають шляхом надавання шорсткості поверхні, якої досягають у випадку, коли розмір пігментних частинок великий порівняно з товщиною покриття. Відносно гладке глянцеве покриття може бути одержане тоді, коли порівняно з товщиною самого покриття розмір пігментних частинок невеликий. Таким чином, матові поверхні та глянцюватість покриття можуть контролюватися шляхом підбору відповідного розміру пігментних частинок із врахуванням товщини плівки покриття. Проте, якщо зв'язуюча речовина не є гігроскопічною, такі покриття є відносно водонепроникними. У випадку їх застосування у струменевому друкуванні з використанням чорнил на водній основі, такі покриття страждають від недоліку, такого як відносно тривалий проміжок часу, необхідний для висихання чорнила. Основною властивістю покриттів, що поглинають чорнило, є здатність швидко абсорбувати рідке чорнило, внаслідок чого зображення фіксується на носії за максимально короткий час. Це зводить до мінімуму ризик його розмазування.

Однією з відомих композицій, що містять гігроскопічні зв'язуючі речовини, є покриття, що вбирають чорнило, з низькою PVC, одержані з використанням колоїдного кремнезему у поєднанні із гігроскопічними зв'язуючими речовинами, такими як PVOH. З допомогою таких композицій одержують відносно глянцеві поверхні, а гігроскопічні зв'язуючі речовини поглинають вологу завдяки частковій розчинності рідкого чорнила. У цьому випадку колоїдний кремнезем модифікує властивості покриття, покращуючи характеристики зображення після його друку. Проте, колоїдний кремнезем має непористу структуру, і покриття, одержані з використанням колоїдних кремнеземів, є відносно щільними. Внаслідок цього таке покриття має недостатню здатність до поглинання великої кількості рідкого чорнила. Крім того, таке чорнило висихає досить повільно.

У покриттів з високим значенням PVC (і особливо, якщо це значення перевищує CPVC), як правило, спостерігаються цілком відмінні від покриттів з PVC, нижчим від CPVC, показники глянцюватості та вологопроникності. При високих значеннях PVC між частинками утворюється сітка незаповнених щілин або пор внаслідок їх недостатнього ущільнення та недостатньої кількості зв'язуючої речовини, яка б заповнила ці пори. Такі покриття мають високий ступінь пропускання вологи внаслідок того, що рідина потрапляє у щіліни, що є бажаним для покриттів, які вбирають чорнило. Однак, глянцевість таких покриттів, як правило, відносно низька, так як ступінь шорсткості залежить від розміру частинок пігменту. У цьому випадку можна одержати порівняно глянцеве покриття, але для цього необхідно, щоб частинки пігменту були невеликого розміру, і такі частинки не були пористими. Наприклад, для одержання глянцевих покриттів може використовуватися колоїдний кремнезем, описаний у заявці на європейський патент №803.374. З цією метою також використовувались колоїди, одержані випаровуванням кремнезему, проте, ці матеріали також непористі.

Також використовуються описані в патентах США №4,460,637 і 5,030,286 інші пігменти, такі як глиноземи, оксиди алюмінію, діатомова земля, осаджені кремнеземи і т. д. Незважаючи на те, що деякі з названих пігментів характеризуються внутрішньою пористістю, така пористість суттєво зменшується під час нанесення покриття, що містить пігмент, та під час його висихання.

Відповідно, існує потреба в одержанні пігментів для глянцевих покриттів, що вбирають чорнило, в яких всередині неорганічних частинок є пори незалежно від PVC покриття. Також бажано досягти пористості пігменту, а відтак і пористості покриття, на яку б не впливали зовнішні фактори, такі як зсув, та яка б не втрачалась навіть після того, як пігмент і покриття були нанесені та висушені.

Композиції згідно з винаходом містять зв'язуючу речовину і пористі неорганічні частинки або пігменти, середній розмір частинок яких входить до інтервалу від 0,5 до приблизно 3 мікрон. На відміну від частинок, відомих з рівня техніки, частинки згідно з винаходом мають пористу структуру, так що принаймні приблизно $0{,}5 см^3/г$ об'єму пор становлять пори розміром 600Е або менше. Пористість, при якій розмір пор становить менше 600Е, далі згадується як внутрішня пористість, тобто пористість, присутня в самих частинках. На практиці,

UA 73280 C2

UA 73280 C2

внутрішня пористість визначається через "визначену на основі об'єму пор в'язкості", що буде показано далі, і яка становить щонайменше 0,5см^3/г. Також можливі варіанти покриттів, в яких приблизно щонайменше 0,7см^3/г і 0,9см^3/г об'єму пор становлять пори розміром менше, ніж 300Е.

Внутрішня пористість частинок згідно з винаходом є порівняно незмінною і, на відміну від відомих осаджених кремнеземів, менше схильна до повного руйнування під дією поверхневого тиску, який виникає внаслідок випаровування води з дисперсії під час її висушування.

Такі композиції можуть наноситись на підкладинки і сушитись з одержанням пористого шару, який особливо придатний як шар, що вбирає чорнило, наприклад папір для струменевого друку. Одержаний з допомогою нанесення такої композиції висушений шар має хорошу поглинальну здатність. Покриття, що містять частинки з середнім розміром від 0,05 до 1 мікрона можуть використовуватись для одержання поверхонь з високим ступенем глянцевості, зокрема для друку фотореалістичних зображень.

На Фіг.1 показаний графік залежності відношення $\frac{\eta}{\eta_0}$ до маси твердих фракцій для дисперсій частинок, що використовуються у декількох варіантах реалізації цього винаходу, та для відомого з рівня техніки колоїдного кремнезему, де Н означає в'язкість представлених дисперсій, а H_0 - в'язкість води. Тверді фракції містять нерозчинені частинки і не містять розчинених солей.

На Фіг.2 показаний графік залежності відношення $\frac{\eta}{\eta_0}$ до маси твердої фракції, де Н означає в'язкість дисперсій частинок, що використовуються у варіанті винаходу, в якому такі дисперсії містять частинки водного силікагелю, а H_0 - в'язкість води, (о) представляє дані для в'язкості та навантаження до подрібнення, (□) представляє дані для в'язкості і навантаження після подрібнення, а (△) представляє дані для в'язкості і навантаження дисперсій після подрібнення та центрифугування при 600 G.

На Фіг.2В показаний графік, на якому представлені ті ж самі дані для осадженого кремнезему, який постачається на ринок під товарним знаком Zeothix™ 177, де (о) і (□) представляють ті ж самі дані, що і на Фігурі 2А. (△) представляє дані для дисперсії, яку подрібнювали і центрифугували при 2000 G.

На Фіг.2С показаний графік для тих самих даних, що і на Фіг.2А, але для осадженого кремнезему, який постачається на ринок під назвою FK310 компанією Degussa. (о), (□) і (△) позначають ті ж самі дані, наведені на Фіг.2А.

На Фіг.3 показаний графік, який відображає співвідношення між значеннями об'єму пор, одержаного на основі в'язкості (PVa), та об'єму сухих пор для частинок згідно з винаходом.

Детальний опис кращих варіантів реалізації винаходу (1)

Одержання частинок неорганічного оксиду

Частинки неорганічного оксиду, що використовуються у цьому винаході, можуть бути одержані з відомих неорганічних оксидів. Придатними неорганічними оксидами є осаджені неорганічні оксиди і неорганічні оксиди у вигляді гелів. Ці неорганічні оксиди згадуються в описі як "вихідні неорганічні оксиди", "вихідні частинки" або "вихідні дисперсії". Особливо переважними вихідними неорганічними оксидами є аморфні осаджені кремнеземи та силікагелі. Також частинки можуть бути одержані із сумішей неорганічних оксидів, що включають такі суміші, як $SiO_2 \bullet Al_2O_3$, $MgO \bullet SiO_2 \bullet Al_2O_3$. Суміші неорганічних оксидів можуть бути одержані з допомогою відомих процедур змішування та загущування.

Придатні гелі неорганічних оксидів включають, але не обмежуються ними, гелі оксидів SiO_2, Al_2O_3, $AlPO_4$, MgO, TiO_2 і ZrO_2. Гелі можуть бути гідрогелями, аерогелями або ксерогелями. Гідрогель також відомий як акважел, який одержують у воді, внаслідок чого його пори заповнені водою. Ксерогель представляє собою гідрогель, з якого видалена вода. Аерогель представляє собою різновид ксерогелю, з якого рідина була видалена таким чином, щоб звести до мінімуму ризик руйнування або зміни структури гелю після того, як була видалена вода. Придатними вихідними неорганічними оксидами також є силікагелі, які постачаються на ринок під товарним знаком Syloid®, такі як силікагелі різновидів 74, 221, 234, 244, W300, W500, а також силікагелі Genesis™.

Силікагелі добре відомі з рівня техніки. Див. Iler's "The Chemistry of Silica". P. 462 (1979). Частинки гелю, наприклад силікагелю, відрізняються від частинок колоїдного або осадженого кремнезему. Наприклад, колоїдний кремнезем одержують у вигляді суспензії щільного непористого кремнезему. Частинки колоїдного кремнезему, як правило, менші 200нм (0,2 мікрон). Як згадувалось вище, такі частинки не характеризуються внутрішньою пористістю. З іншого боку, як правило, осаджені частинки мають незначну внутрішню пористість. Проте, у деяких випадках пористість таких частинок зазнає значного руйнування внаслідок дії зовнішнього тиску, створюваного внаслідок видалення менісків води під час її випаровування при висушуванні. Умови приготування колоїдних та осаджених кремнеземів також добре відомі.

З іншого боку, гелі одержують при умовах, які сприяють зчепленню первинних частинок (які, як правило, мають розмір від 1 до 10нм, визначений з допомогою просвічуючого електронного мікроскопа (TEM)), внаслідок чого утворюється відносно тверда, тривимірна структура. Зчеплення частинок гелю відображають на макрошкалі, коли дисперсія неорганічного оксиду, наприклад кремнезему, затвердіває до "гелю" або "гелеподібної" маси з цілісною структурою.

Способи одержання гелів неорганічних оксидів добре відомі з рівня техніки. Наприклад, силікагель одержують змішуванням водного розчину силікату лужного металу (наприклад, силікату натрію) із сильною кислотою, такою як азотна або сірчана кислота, яке здійснюють при відповідних умовах з одержанням прозорого

UA 73280 C2
UA 73280 C2

розчину кремнезему, який перетворюється у гідрогель, наприклад макрогель, менше, ніж через півгодини. Після цього одержаний гель промивають. Концентрація неорганічного оксиду, наприклад SiO_2, у гідрогелі, як правило, становить від 10 до 50, переважно від 20 до 35, найбільш переважно приблизно від 30 до 35мас.%, а pH такого гелю приблизно становить від 1 до 9, переважно приблизно від 1 до 4. Перемішування може здійснюватись при різних температурах, при цьому діапазон температур, як правило, становить приблизно від 20 до 50°C.

Одержані гідрогелі промивають зануренням у струмінь води, яким вимиваються небажані солі, залишаючи приблизно 99,5мас. % неорганічного оксиду вищого ступеня чистоти.

Рівень pH, температура і тривалість промивання водою будуть впливати на фізичні властивості кремнезему, такі як площа поверхні (SA) та об'єм пор (PV). Силікагелі, що промиваються при 65-90°C, при pH 8-9 протягом 15-36 годин, як правило, мають площу поверхні 250-400 і утворюють аерогелі з об'ємом пор 1,4-1,7см ^{3}/г. Силікагелі, що промиваються при pH 3-5 при 50-65°C протягом 15-25 годин, мають площу поверхні 700-850 і утворюють аерогелі з об'ємом пор 0,6-1,3см^3/г. Результати таких вимірювань одержують з допомогою азотного аналізатора пористості. Способи одержання гелів неорганічних оксидів, таких як гелі оксиду алюмінію та сумішей неорганічних оксидів, таких як когелі кремнезему/глинозему, також добре відомі з рівня техніки. Способи одержання таких гелів описані в патенті США №4,226,743, що включений в цей опис як посилання.

Загалом гелі глинозему одержують шляхом змішування алюмінатів лужного металу та сульфату алюмінію. Когелі одержують співзагущуванням двох оксидів металів таким чином, що гелі утворюють композиційний матеріал. Наприклад, когелі кремнезему і глинозему можуть бути одержані загущуванням силікату лужного металу з кислотою або сіллю кислоти з наступним додаванням алюмінату лужного металу, витримуванням суміші і наступним додаванням сульфату алюмінію. Після цього гель промивають з використанням стандартних методик.

Ще один варіант включає частинки, одержані з дисперсій певних осаджених неорганічних оксидів. Наприклад, розмелюванням певних осаджених кремнеземів одержують дисперсії, яким властива пористість, що описується далі. В'язкість деяких осаджених продуктів як функція масової фракції показана на Фіг.1.

Також з метою одержання частинок згідно з винаходом може використовуватись армований осаджений кремнезем, такий як описаний в патенті США 4,157,920. Цей патент включений в даний опис як посилання. Наприклад, армовані осаджені кремнеземи можуть бути одержані підкисленням неорганічного силікату лужного металу з метою одержання вихідного осаду. Після цього одержаний осад армують або приводять до необхідного стану, додаючи додаткову кількість силікату та кислоти. Осад, який одержують після другого додавання силікату і кислоти, містить від 10 до 70мас. % первинно одержаного осаду. Вважається, що армована структура такого осаду є більш твердою порівняно з іншими осадами, одержаними в результаті другого осадження. Вважається, що навіть після розмелювання, центрифугування і наступного висушування, армований силікат по суті зберігає твердість структури та пористість. Це служить контрастом до описаних у патенті США №5,030,286 осаджених кремнеземів.

Одразу ж після підбору неорганічного оксиду для одержання пористих частинок його диспергують у рідкій фазі з одержанням вихідної дисперсії. Середовище для водної фази може бути водним або органічним. В якості рідинної фази може використовуватись залишкова вода, злита з гелів неорганічних оксидів, яка ще не встигла випаруватись і до якої додають додаткову кількість води з метою пересуспендування гелю. В іншому варіанті реалізації винаходу сухі неорганічні оксиди, наприклад ксерогелі, диспергують у рідкому середовищі. Загалом вихідна дисперсія повинна бути у стані, в якому її можна розмелювати вологою. У більшості варіантів середній розмір частинок у вихідній дисперсії становить від 10 до 40 мікрон. Проте, розмір частинок вихідної дисперсії має бути достатнім, щоб внаслідок її розмелювання можна було одержати дисперсію з бажаним розміром частинок приблизно 3 мікрони або менше. У випадку пористих частинок, одержаних з гелю неорганічного оксиду, з якого була злита вода, такий гель можна спочатку розділити на порції і попередньо подрібнити з одержанням дисперсії частинок розміром від 10 до 40 мікрон.

(2) Подрібнення

Після цього вихідну дисперсію подрібнюють. Подрібнення здійснюють у вологому стані, тобто у рідкому середовищі. Основні умови, в яких здійснюється подрібнення, можуть змінюватися залежно від сировинного матеріалу, тривалості обробки злитої води на очисних пристроях, швидкості лопастних коліс та розміру частинок середовища. Придатні умови та тривалість обробки води описані у Прикладах. Ці умови можуть змінюватися з метою одержання частинок бажаного розміру в інтервалі приблизно від 0,05 до 3 мікрон. Методики підбору та модифікації таких умов з метою одержання бажаних дисперсій відомі фахівцям у цій галузі техніки.

Обладнання, яке використовується для подрібнення частинок вихідних неорганічних оксидів, має бути здатним до дрібного розмелювання та зменшення частинок матеріалу до розміру приблизно три мікрони або менше, особливо менше одного мікрона, наприклад внаслідок механічної дії. Такі дробарки виведені на ринок, для застосування із зазначено метою найбільш придатними є дробарки з молотком та піщана дробарка. У молоткових дробарках механічну дію чинять металеві лопатки, що рухаються з великою швидкістю, а у піщаних дробарках така дія виявляється завдяки швидкому струшуванню середовища, такого як гранули цирконієвого ангідриду або піску. Також можуть використовуватися ударні дробарки. Як в ударних, так і молоткових дробарках частинки подрібнюються під дією ударів, яких зазнає матеріал неорганічного оксиду з боку металевих лопаток. Після цього виділяли дисперсію, що містила частинки розміром 3 мікрони і менше і була кінцевим продуктом. Така дисперсія може додаватися до зв'язуючої речовини або будь-якої іншої використовуваної допоміжної речовини.

Також подрібнена дисперсія може піддаватися додатковій обробці. Наприклад, необхідність такої обробки

UA 73280 C2

UA 73280 C2

існує у випадку, коли бажано, щоб весь інтервал розмірів частинок не перевищував 2 мікрони, особливо у випадку, коли бажано одержати дисперсії з розміром частинок 1 мікрона або менше, наприклад для паперу з глянцевою поверхнею. У цьому випадку подрібнену дисперсію обробляють з метою її розділення на надосадову фазу, яка містить частинки необхідного розміру, та осадову фазу, що містить частинки більшого розміру. Таке розділення може бути досягнуте з допомогою центрифугування подрібнених частинок неорганічного оксиду. Після цього відділяють надосадову фазу від осадової, наприклад декантуванням.

Залежно від того, яким повинен бути розмір частинок продукту, осадова фаза також може вважатися частинками, що додаються до композиції. Наприклад, якщо у композиції використовуються частинки з розміром в діапазоні від 0,05 до 3 мікрон, осаджена фаза може бути видалена і повторно диспергована, як частинки, що додаються до композиції.

Для розділення фаз можуть використовуватись центрифуги відомих типів. Придатна для використання в цьому винаході і доступна на ринку центрифуга описана далі у Прикладах. В деяких випадках може бути бажаним центрифугування надосадової фази два три або й більше раз для того, щоб ще раз відділити великі частинки, які залишаються після першого центрифугування. Також припускається, що більші частинки подрібненої дисперсії можуть з часом відділятися під дією нормальної гравітації, і надосадова фаза може бути видалена декантуванням.

Дисперсія, що містить частинки, після подрібнення також може модифікуватись з метою одержання стійкої дисперсії. Такого ефекту можна досягти регулюванням рівня pH, наприклад шляхом додавання лужного матеріалу або відомих диспергуючих агентів.

(3) Властивості частинок неорганічного оксиду

Як зазначалося раніше, середній розмір частинок, а саме діаметр пористої неорганічної частинки згідно з винаходом входить до діапазону від приблизно 0,05 до 3 мікрон. Розмір попередньо визначається композицією і може входити до інтервалів, наприклад від 0,06 до 2,9, 0,07-2,8 і т. д. Наприклад, якщо частинки призначені для використання з метою одержання покриття, що поглинає чорнило, із високим ступенем глянцевості, середній розмір частинок буде меншим однієї мікрони, а в деяких типових випадках середній розмір частинок у дисперсії менший 0,5 мікрон, і переважно входить до діапазону від 0,1 до 0,3 мікрон. Середній розмір частинок вимірюється з допомогою відомих приладів та методик розсіювання світла. Розміри частинок, зазначені у Прикладах, визначали з допомогою аналізатора розміру частинок, що розсіює лазерне випромінювання, LA900 від Horiba Instruments Inc.

Як правило, властивості дисперсії можуть регулюватися залежно від типу покриття, яке одержують із композиції, а також від типу зв'язуючої речовини, до якої додаються частинки.

Загалом в'язкість дисперсії має бути такою, щоб диспресію можна було додавати до інших компонентів композиції. В'язкість дисперсії значною мірою залежить від вмісту твердих компонентів та пористості частинок. Вміст твердих речовин у дисперсії, як правило, входить до інтервалу 1-30мас. %, який включає всі інші можливі інтервали, хоча в деяких випадках вміст твердих речовин може бути меншим або більшим. У ряді випадків придатним є вміст в інтервалі від 10 до 20мас. %. З метою одержання бажаної в'язкості можуть використовуватись речовини, що підвищують в'язкість. Значення в'язкості може входити до діапазону від 1 до понад 10000 сантипуаз (сп), що визначається пристроєм для вимірювання в'язкості Брукфілда, який працює, наприклад із зсувом 73,4$с^{-1}$.

Дисперсії частинок, одержані із силікагелю, як правило, мають таку саму в'язкість, що і вихідна дисперсія кремнезему. Наприклад, коли вихідний силікагель розмелюють при заданому рівні pH в інтервалі 8-10, наприклад 9,5, в'язкість подрібненого кремнезему залишається порівняно без змін. Це відрізняється від в'язкості подрібнених осаджених кремнеземів. В'язкість подрібненого осадженого кремнезему менша, ніж в'язкість вихідного матеріалу.

Значення pH дисперсії залежить від неорганічного оксиду і домішок, що використовуються як стабілізатори дисперсії, і може змінюватися для відповідності іншим компонентам у композиції. Значення pH може бути в інтервалі від 2 до 11 та в інших інтервалах, що входять до цього інтервалу. Наприклад, дисперсії глинозему, як правило, мають pH в інтервалі від 2 до 6. Дисперсії глинозему, як правило, мають pH від нейтрального до помірно лужного, наприклад від 7 до 11. Значення pH також може змінюватись з допомогою відомих модифікаторів pH.

Дисперсія частинок силікагелю є вільною від домішок порівняно з дисперсіями, що, наприклад, містять частинки осадженого неорганічного оксиду. Як правило, вихідні силікагелі промивають з метою видалення по суті всіх домішок. Вміст солі лужного металу в гелях, як правило не перевищує 100ч/млн за масою і, як правило, не перевищує 0,1% від маси гелю. Низькі рівні домішок в силікагелях є особливо бажаними у випадку, коли солі лужного металу можуть несприятливо впливати на властивості покриття або на властивості решти компонентів у композиції.

Об'єм пор частинок може бути визначений у сухому стані з допомогою азотного порозиметра після того, як дисперсія була висушена. Як правило, щонайменше приблизно 0,5$см^3$/г об'єму пор частинок припадає на пори розміром 600Е або менше. У деяких варіантах дисперсій, що містять силікагель, щонайменше 0,7$см^3$/г або 0,9$см^3$/г об'єму пор частинок припадає на пори розміром менше 600Е. У цих випадках до 100% пор мають діаметр менше 600Е, і щонайменше приблизно 80% пор у силікагелі мають діматер 300Е або менше. Визначений після висушування сумарний об'єм пор частинок знаходиться в інтервалі приблизно від 0,5 до 2,0$см^3$/г, а у випадку варіантів із силікагелем сумарний об'єм пор знаходиться в інтервалі приблизно від 0,5 до 1,5, і у випадку деяких силікагелів від 0,7 до приблизно 1,2$см^3$/г. Вимірювання розподілу розмірів частинок

UA 73280 C2

UA 73280 C2

та об'єму пор у сухому стані вимагає встановлення рівня pH дисперсії частинок приблизно на рівні 6, повільного висушування дисперсії приблизно при 105°С протягом шістнадцяти годин, активування висушеної дисперсії при 350°С у вакуумі протягом двох годин з наступним стандартним вимірюванням з допомогою азотного порозиметра BJH.

Пористість частинок також може бути визначена на основі в'язкості дисперсійної системи, до якої включені такі частинки. Порівняно з менш пористими частинками (при тому ж самому навантаженні маси у розчиннику), пористі частинки у системі розчинник-частинки займають фракцію, що має більший об'єм, і як такі, вони більшою мірою розбивають, а отже, чинять більший опір потоку із зсувом. На Фіг.1 показано, що із зростанням навантаження маси частинок в'язкість (Н) зростає таким чином, що одержують лінійну залежність, якщо на графік нанести значення відношення в'язкостей $\frac{\eta}{\eta_0}$ для певного інтервалу навантаження мас частинок. H_{0-} в'язкість розчинника в дисперсії, тобто в'язкість води. Як показано на Фіг.1, показаний спад кривої зростає із зростанням пористості частинок. Таким чином, "одержаний на основі визначення в'язкості об'єм пор" частинок може бути обчислений на основі спаду таких кривих. Одержані значення будуть відображати об'єм пор у частинок.

Наприклад, вплив навантаження малих частинок на в'язкість дисперсії таких частинок в істинній рідині описаний I. M. Krieger в Adv-Coll. Interface Sci.. 1972, 3, 111.

Наведена нижче формула (1) визначає обернену до $\frac{\eta}{\eta_0}$ величину.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \left[1 - \frac{\Phi}{b}\right]^{-ab} \quad (1)$$

де

Н - в'язкість дисперсії

H_0 - в'язкість рідини, в якій диспергувані частинки

Ф - об'ємна фракція суспензії, заповнена частинками

а - "природна в'язкість (яка дорівнює 2,5 для сферичних або для незаряджених частинок з дуже низьким характеристичним відношенням)

b - об'ємна фракція, у випадку якої значення в'язкості є нескінченим.

Також існує відношення (2) між Ф та масовим навантаженням (х) частинок у суспензії, яке виражається у твердих частинках масової фракції, та скелетною густиною частинок (ρ s) та мнимим об'ємом пор (PVa), згадуваним як "об'єм пор, одержаний на основі в'язкості".

$$\Phi = \frac{\left(\frac{1}{\rho s} + PV\alpha\right)}{1 - \chi\left(1 - \frac{\rho f}{\rho s}\right)} \quad (2)$$

де ρ t - густина рідкої фази.

Поєднанням рівнянь (1) і (2) одержують відношення величини $\frac{\eta}{\eta_0}$ до масового навантаження частинок. Для відносно малих значень х таке відношення може бути проілюстроване наступним лінійним виразом, незалежним від параметра b.

$$\frac{\eta_0}{\eta} = 1 - \alpha(\rho f)\left(\frac{1}{\rho s} + PVa\right)\chi \quad (3)$$

Таке лінійне відношення, як правило, задовольняє $\frac{\eta}{\eta_0}$ від 0,5 до 1,0. Дані щодо в'язкості для системи дрібнодиспергованих частинок можуть бути нанесені на графік у вигляді $\frac{\eta}{\eta_0}$ (х), і для даних $\frac{\eta}{\eta_0}$ від 0,5 до 1,0 застосовується лінійний спад, що визначає крутизну кривої. З рівняння (3) випливає, що між цією кривою та PVa частинок може бути встановлене відношення через наступні рівняння.

$$\text{Спад кривої} = \alpha(\rho f)\left(\frac{1}{\rho s} + PVa\right) \quad (4)$$

$$PVa = \frac{\text{спад}}{\alpha(\rho f)} + \frac{1}{\rho f s} \quad (5)$$

UA 73280 C2

UA 73280 C2

PVa у випадку даного винаходу обчислюється на основі скелетної густини аморфного кремнезему (2,1г/см^3), густини рідкої фази (вода = 1,0г/см^3) та внутрішньої в'язкості a, що приблизно дорівнює 2,5. Ця крива показана на Фіг.1 для декількох варіантів реалізації винаходу, а також для порівняно пористого колоїду.

Значення об'єму пор, одержаного із в'язкості, для дисперсій, особливо дисперсій частинок кремнезему, як правило, визначаються відповідно до наведеної далі методики.

(1) Дисперсію вибраного неорганічного оксиду подрібнюють (один літр за хвилину) і центрифугують протягом півгодини при 600 G або 2000 G.

(2) після цього встановлюють pH дисперсії таким чином, щоб дисперсія зберігала свої властивості. Як правило, це досягається шляхом встановлення pH на рівні поза ізоелектричною точкою частинок, але не на рівні pH, при якому має місце високий ступінь розчинення частинок (наприклад, у випадку кремнеземів pH встановлюють на рівні між 9,7 і 10,3 шляхом додавання NaOH). Загалом, рівень pH для оптимальної дисперсії може бути визначений шляхом титрування 5мас.% твердих речовин у дисперсії в усій зоні допустимо низької розчинності частинок та визначенням діапазону pH, пов'язаного з мінімальною в'язкістю дисперсії. Після цього pH описаної у пункті (1) дисперсії встановлюють на рівні такого визначеного діапазону.

(3) Визначають в'язкість дисперсії (H) та в'язкість середовища дисперсії (H_0), наприклад води. Ці значення в'язкості вимірюються з допомогою віскозиметра Брукфілда при 74 сек$^{-1}$ при 25.0±0.1°C.

(4) Після цього визначають визначають відношення $\frac{\eta}{\eta_0}$ з метою одержання значень $\frac{\eta}{\eta_0}$ (x), рівномірно розподілених в діапазоні значень $\frac{\eta}{\eta_0}$ від 0,5 до 1,0.

Таке визначення здійснюють шляхом оцінки кривої $\frac{\eta}{\eta_0}$ (x), використовуючи еталонний зразок, з наступним використанням оцінених характеристик кривої для визначення концентрації одержуваних дисперсій для одержання значень бажаного діапазону $\frac{\eta}{\eta_0}$. Якщо $\frac{\eta}{\eta_0}$ дисперсії (2) більше, ніж 0,5 і менше, ніж 0,9, вона може використовуватись як еталонний зразок для обчислення характеристик спаду кривої, ESL, для графіка $\frac{\eta}{\eta_0}$ (x). Якщо $\frac{\eta}{\eta_0}$ більше 0,9, має бути одержаний зразок більш концентрованої дисперсії.

Одразу ж після одержання зразка з $\frac{\eta}{\eta_0}$ від 0,5 до 0,9 визначають масове навантаження x з допомогою відомих методик, а ESL визначають із наведеного нижче рівняння.

$$ESL = \frac{\left(\frac{\eta_0}{\eta}\right)ref - 1}{\chi ref}$$

(5) Після цього для визначення PVa обчислюються значення концентрацій із наступних формул.

$$\frac{\text{Ціль}}{} = \frac{\eta}{\eta_0}$$

$$.9\ \chi = \frac{.9-1}{ESL}$$

$$.8\ \chi = \frac{.8-1}{ESL}$$

$$.7\ \chi = \frac{.7-1}{ESL}$$

$$.6\ \chi = \frac{.6-1}{ESL}$$

$$.5\ \chi = \frac{.5-1}{ESL}$$

(6) Після цього одержують дисперсії з такими масовими навантаженнями і pH в межах прийнятного діапазону значень, визначеного у пункті (2).

(7) В'язкість кожного з цих зразків визначають з допомогою віскозіметра Брукфілда із швидкістю зсуву 73,4сек$^{-1}$, після приведення у стан рівноваги при 25.0±1°C. Після цього дані наносяться на графік.

(8) З метою одержання кривих, що відображають одержані дані, застосовують регресивний аналіз, і характеристики кривої ρ s і ρ f включають у формулу

$$\text{Спад} = -2.5\left(\frac{1}{\rho s} + PVa\right)\rho f$$

з метою обчислення (PVa).

Дисперсії частинок кремнезему згідно з винаходом характеризуються кривими з абсолютною крутизною

UA 73280 C2

UA 73280 C2

приблизно 2,40 або і більше, як правило, в діапазоні від 2,4 до 10,0. Ці дані, як правило, переводять у дані для дисперсій з об'ємами пор, що одержують із значень в'язкості (PVa), щонайменше 0,5см ^{3}/г. Переважні варіанти композиції одержують із частинок, для яких крутизна кривої входить до діапазону 3,50-5,0 і мають PVa приблизно від 1,0 до 1,5см^{3}г.

Стійкість пористості у частинках згідно з винаходом демонструється шляхом обчислення зменшення об'єму пор після висушування дисперсії частинок. Порівняння PVa частинок та об'єм пор, визначеного після того, як була висушена дисперсія, показує, що принаймні 40% PVa у частинок згідно з винаходом залишається без змін. У деяких варіантах реалізації щонайменше принаймні 60% PVa пор залишається без змін. Див. Фіг.3 і Приклад VII. Крім того, у варіантах, в яких залишається 40% PVa, композиції мають об'єм сухих пор 0,5см^3/г або більше.

Поверхня частинок неорганічного оксиду може бути окремо модифікована з метою покращення їх властивостей у композиції і, зокрема, покращення характеристик покриттів, що вбирають чорнило. Ці модифікації описуються далі.

Зв'язуюча речовина, що використовується для приготування композиції, містить співполімер, здатний зв'язуватися з частинками пігменту. Як правило, придатними є плівкоутворюючі полімери. Особливо придатними є полімери, які традиційно використовуються для одержання композицій для покриттів, що поглинають чорнило, і включають будь-яку одну або більше комбінацій похідних полівінілового спирту, таких як повністю омилений полівініловий спирт, частково омилений полівініловий спирт, співполімер вінілового спирту з модифікованою силанольною групою; похідних целюлози, таких як карбоксиметилцелюлоза, гідроксиетилцелюлоза, гідроксипропілметилцелюлоза, водорозчинні полімери, такі як полівінілпіролідон, оксид крохмалю, модифікований крохмаль, желатин, казеїн або полімери типу акрилової кислоти. Крім того, залежно від застосування також можуть використовуватись такі зв'язуючі ресовини, як емульсії вінілацетату і етиленвінілацетату, стиролбутадієнові латекси або емульсії акрилового типу.

У випадку, коли така композиція використовується як покриття, що поглинає чорнило, щодо ступеня поглинання чорнила та міцності покриття перевага надається полімерам типу спиртів, таким як повністю омилені полівініловий спирт, частково омилений полівініловий спирт або співполімеру вінілового спирту з модифікованою силанольною групою.

Композиція необов'язково містить добавки, які підбирають залежно від її застосування. У варіантах композиції, що використовується для одержання покриття, що вбирає чорнило, можуть включатися закріплювачі фарби для того, щоб зафіксувати чорнило під час його нанесення на покриття. З цією метою вони можуть бути включені в саму композицію для покриття, при цьому принаймні один компонент вибирають з групи, що включає амін-вмісні полімери, такі як поліетиленімін або поліариламіни; іонні водорозчинні полімери, такі як солі амінових полімерів, включно з полі(діамінами) або амін-вмісними акрилатними співполімерами або поліхлориди діалілдиметиламонію); та їх водорозчинні солі з металами.

Необов'язкові добавки також включають барвники, загущувані, вивільнюючі агенти, модифікатори текучості, а також відомі пігменти, такі як глинозем, випарувані кремнеземи, осаджені кремнеземи та подібне. Крім того, у композицію за необхідності можуть бути включені флуоресцентна добавка для надання блиску, поверхнево-активна речовина, фунгіцид, зшиваючі агенти або диспергатор.

Кількість пігменту, що вводиться до композиції, залежить від самої композиції. У випадку застосування композиції для одержання покриттів, що вбирають чорнило, масове співвідношення пігменту до зв'язуючої речовини у композиції становить від 1:100 до 100:1. Це співвідношення залежить від застосування. У випадку, якщо бажано одержати композицію для покриття, що вбирає чорнило, в якій PVC менше від CPVC, відношення пігмент/зв'язуюча речовина, як правило становить від приблизно 1:1 до 1650. Якщо бажано, щоб PVC було більше від CPVC, відношення пігмент/зв'язуюча речовина, як правило, становить приблизно від 1:1 до 4:1.

Відсотковий вміст добавок, як правило, менший від загального кладу композиції і, як правило, становить від 1 до 30мас. % від загальної маси композиції.

Інгредієнти поєднуються у композицію з використанням відомих методик та міксерів. Пігмент переважно додають у вигляді дисперсії, яка звичайно містить приблизно 1-30мас. % твердих частинок, у кількості, що дає змогу одержати бажане відношення кількості пігмента до зв'язуючої речовини. Порядок додавання залежить від поєднуваності інгредієнтів. При необхідності деякі інгредієнти можуть попередньо поєднуватись з іншим інгредієнтом перед тим, як будуть об'єднані всі інгредієнти.

Така композиція є особливо придатною для одержання покриттів, що вбирають чорнило, і можуть наноситися на субстрат, що використовується з цією метою. Такі субстрати включають волокнисті субстрати, а саме хімічні волокна, такі як білена крафт-целюлоза з твердої деревини, білена крафт-целюлоза з м'якої деревини, целюлози високого розпускання, такі як целюлоза з деревинної маси або термомеханічна целюлоза, рециклізована целюлоза і целюлоза недеревинного походження, така як бавовняна целюлоза. Залежно від застосування можна змішувати синтетичне волокно, скловолокно або подібне з целюлозою.

Як субстрати можуть використовуватись плівки вінілу, поліестеру, полістиролу, полівінілхлориду, поліметилметакрилату, ацетату целюлози, поліетилену або полікарбонату. Субстрати для середовища, що поглинає чорнило, як правило, мають товщину 10-300 мікрон.

Композицію наносять на субстрат із застосуванням відомих методик, включно із використанням відомих пристроїв для нанесення покриттів, таких як пристрій з ракельним ножем, пристрій з повітряним шабером, валковий пристрій, щітковий пристрій, пристрій для нанесення покриттів поливом, планковий пристрій, пристрій з рифленим валком та пульверизатор. Аркуш для друку з нанесеним на нього свіжим шаром, що поглинає чорнило, може одразу використовуватись для струменевого друкування або після покращення гладкості поверхні шляхом його пропускання між валками суперкаландра, глянцювального каландра або подібний

UA 73280 C2

UA 73280 C2

пристрій під дією тепла і світла. Композицію наносять у кількості від 2 до 50г/м^2 і переважно від 5 до 30г/м^2. Кількість композиції має бути достатньою для забезпечення достатньої придатності для друку та задовільної якості зображення. Для одержання шару, що поглинає чорнило, композицію, як правило, наносять шаром завтовшки 1-100 мікрон.

Як згадувалось вище, така композиція особливо придатна для одержання покриттів, що вбирають чорнило, або паперу для струменевого друку, у випадку якого необхідний високий ступінь глянцевості поверхні. На відміну від відомого непористого колоїдного кремнезему об'єм тієї ж маси пористого кремнезему забезпечує додатковий вихідний об'єм, а саме внутрішній об'єм пор. Це відображається у виразі $V_{\text{пористий кремнезем}} = m*(1/\rho + PV)$, PV - об'єм пор сухого кремнезему або незаповненого простору у сітці пор всередині частинок кремнезему, і де P - скелетна густина кремнезему, тобто 2,1г/см^3. PV вимірюють з допомогою азотного порозиметра BJH. Об'єм заданої маси, m, непористого колоїдного кремнезему заданий через $V_{\text{колоїд}} = m/P$.

Завдяки такому внутрішньому об'єму пор досягаються особливі переваги у покриттях, що вбирають чорнило. У покритті, що поглинає чорнило, згідно з винаходом пігмент пористого неорганічного оксиду поєднують із зв'язуючими речовинами, які, головним чином, не проникають у порожні проміжки у сітці пор, таким чином залишаючи об'єм пор здатним до поглинання рідкого чорнила. На противагу цьому, колоїдні кремнеземи не мають таких порожніх проміжків, тому покриття, що містять колоїди, насичуються незначною кількістю рідкого чорнила. При всіх однакових показниках покриття, що містить пористі неорганічні оксиди, має додаткову здатність поглинання рідкого чорнила порівняно з покриттями, одержаними з використанням відомих колоїдних частинок, така додаткова поглінальна здатність прямо пов'язана з об'ємом пор. Подібним чином, час, необхідний для висихання покриттів, що містять пористі пігменти, як правило, менший, ніж для висихання покриттів, що містять колоїдні кремнеземи.

На відміну від композицій, що містять типові пігменти, пігмент неорганічного оксиду у композиції також має незмінну пористість. Наведені далі приклади показують, що пористість частинок згідно з винаходом зберігається після висушування. Частинки силікагелю демонструють додаткову стійкість, доказом чого служить збереження пористості при одержанні частинок подрібненням. Див. Приклади VI і VII. Відповідно, всі композиції характеризуються такими властивостями, як швидке висихання чорнила, мінімальне збільшення розміру точки (розтікання), висока роздільна здатність, великі навантаження чорнила та виняткова кольорова гама.

Більше того, в результаті застосування такої композиції одержують високоякісні покриття, що поглинають чорнило, які характеризуються більшою глянцевістю, ніж покриття, одержані з використанням частинок відомого пігменту більшого розміру, які мають PVC, що перевищує CPVC. Такі відомі пігменти використовуються, головним чином, з метою підвищення поглинання чорнила і, як правило, не характеризуються значною глянцевістю, тому що поверхня має відповідний ступінь шорсткості. У покриттях, одержаних з використанням відомих пігментів, у яких PVC перевищує CPVC, шорсткість поверхні залежить від розміру частинок "неперервної" або щільної пігментної фази. Порівняно з покриттями, одержаними з використанням відносно великих частинок пористого кремнезему, глянцеві покриття можуть бути забезпечені використанням пористих частинок неорганічного оксиду згідно з винаходом, оскільки вони не спричинюють такої шорсткості поверхні.

Також винахід забезпечує досягнення задовільної абсорбції чорнила та одержання відносно глянцевих покриттів при низькій PVC, зокрема у випадку покриттів, у яких PVC менша CPVC. Перевага дрібних пористих частинок згідно з винаходом порівняно з колоїдними кремнеземами при тому ж самому застосуванні полягає у тому, що вони покращують здатність покриття абсорбувати рідину. Покращена здатність абсорбувати рідину безпосередньо пов'язана із внутрішньою пористістю кожної пористої частинки.

Як згадувалось раніше, поверхня дрібних частинок може бути модифікована з метою покращення її властивостей, зокрема у покриттях, що поглинають чорнило. Дрібні неорганічні частинки дисперсій можуть бути модифіковані з метою одержання частинок з позитивним поверхневим зарядом (зета-потенціал). Заряд поверхні повинен мати зета-потенціал принаймні +20мВ, переважно принаймні +40мВ.

Композиції для покриттів, що вбирають чорнило, мають pH в діапазоні від 2 до 8. Дисперсії, що містять частинки з позитивним зарядом поверхні, є більш стійкими до необоротної агломерації у цьому діапазоні значень pH, ніж немодифіковані дисперсії, особливо тоді, коли кремнезем використовують для одержання частинок, які мають негативний зета-потенціал. Покриття, що поглинають чорнило, одержані з таких композицій, також демонструють кращі характеристики зображення. З метою створення позитивного заряду поверхні частинок ці частинки можуть модифікуватись з допомогою добавок, що містять катіонну частину, наприклад з допомогою глинозему, органічних катіон-вмісних силанів, наприклад амін-вмісних силанів, та іонних полімерів, наприклад четвертинними сполуками амонію, такими як полімер хлориду діалілдиметиламонію. Частинки можуть модифікуватись внаслідок додавання модифікуючих добавок при диспергуванні вихідного неорганічного оксиду, наприклад співподрібненого глинозему або катіонного полімеру з дисперсією вихідного кремнезему. Частинки також можуть модифікуватися шляхом їх реакції з добавкою після їх одержання, наприклад проведенням реакції силанізації з аміносиланами. Наведені далі приклади показують, що необоротна агломерація частинок у дисперсії послаблюється або усувається при описаному вище модифікуванні частинок.

Наведені далі приклади носять ілюстративний характер і не обмежують об'єм винаходу до визначеного наведеною далі формулою винаходу.

Ілюстративні приклади

Одержання частинок неорганічного оксиду

Приклад 1

Частинки силікагелю, одержані з вихідного гідрогелю

Сильно дренований гідрогель[1] калібрували з допомогою млинка Пратера до одержання частинок середнім

UA 73280 C2

UA 73280 C2

розміром приблизно 30мкм. Після цього порошок суспендували в деіонізованій воді (DI), одержуючи суспензію з 20мас.% твердих частинок і pH приблизно 8. Цю суспензію подавали у 5-літровий млинок із середовищем Дрейса (модель PM5RLH, 1,5мм, скло) у кількості 1 літр за хвилину, внаслідок чого одержували в'язку суспензію.

Розділення крупної та дрібної (субмікронної) фракцій подрібненого силікагелю здійснювали шляхом центрифугування, що проводилось у два етапи (90хв., при 1400G, декантування, потім 40хв. при 2000G). Готову суспензію з субмікронними частинками одержували простим декантуванням. Вміст твердих частинок у поверхневій дисперсії становив 13мас. %, а вихід становив 41% (на основі сухого SiO_2).

Розподіл розмірів частинок (Horiba 900)[2]	
10%<	.13мкм
50%<	.22мкм
90%<	.38мкм
99,9%<	.77мкм

[1] Гідрогель одержували при значенні pH приблизно 1,5 з метою одержання 19мас.% кремнезему і промивали розведеною NH_4OH.

[2] Для визначення розподілу розмірів частинок необхідно було розділити крупну та дрібну фракції шляхом центрифугування, вимірювання розміру частинок кожної фракції з допомогою аналізатора розміру частинок марки Horiba Instruments 900, з наступним складанням розподілу розміру частинок у композиції шляхом сумування мса.

Приклад II

Частинки силікагелю, одержані з вихідного гідрогелю

Ще один силікагелевий продукт із субмікронними частинками одержували з використанням тієї ж методики, яка описана у Прикладі I, за винятком того, що розмір частинок вихідного гелю визначали у повітряному класифікуючому млинку, одержуючи частинки силікагелю середнім розміром приблизно 15мкм. Протягом цього процесу гель частково висушують, при цьому вміст вологи у ньому (визначений при випаровуванні) зменшується з приблизно 67 до 55мас.%, внаслідок чого одержують водний гелевий матеріал.

Після подрібнення та центрифугування середовища, як описано у Прикладі I, (за винятком того, що вміст твердих частинок становив 27% на відміну від 20% у Прикладі I), одержують верхній шар, що містить дисперсію з 12мас.% твердих частинок та виходом 10%. Такий верхній шар мав наступний розподіл розміру частинок:

Розподіл розмірів частинок (Horiba 900)	
10%<	.13мкм
50%<	.18мкм
90%<	.30мкм
99,9%<	.55мкм

Приклад III Частинки силікагелю, одержані з вихідного аерогелю

Розмелений вологий гель Genesis™ суспендували у деіонізованій воді до досягнення вмісту твердих частинок 20мас.%, і pH встановлювали на рівні приблизно 8. Після цього суспензію подрібнювали у вологому стані з використанням млинка Netzsch LMZ-11 (з 0,6-0,8мм мередовища SEPR) у кількості 3,8 літра за хвилину. Після цього подрібнену суспензію розводили деіонізованою водою до досягнення вмісту твердих частинок 14,9% з допомогою міксера Маєрса.

Розділення крупної та дрібної фракцій подрібненого гелю здійснювали шляхом центрифугування на двох стадіях, а саме 90 хвилин при 1050 G, декантування, після цього ще один спін за тих самих умов.

Загальний вміст твердих частинок становив 8,8%, а розподіл розмірів частинок був таким:

Розподіл розмірів частинок (Horiba 900)	
10%<	.086мкм
50%<	.121мкм
90%<	.181мкм
99,9%<	.322мкм

Приклад IV

Частинки силікагелю, одержані з вихідного ксерогелю

Кремнеземовий ксерогель Syloid® 74x6500 суспендували у деіонізованій воді з одержанням дисперсії із вмістом твердих частинок 24мас.%, і для встановлювання pH на рівні приблизно 8 додавали NH_4OH.

Після цього суспензію подрібнювали у вологому стані з використанням млинка Netzsch LMZ-11 (з 0,4-0,6мм мередовища SEPR) із швидкістю рециркуляції 0,75 літра за хвилину. Всю порцію пропускали через млинок 6 раз. Після подрібнення pH становив 8,20. Остаточний розмір частинок після подрібнення був наступним:

Розподіл розмірів частинок (Horiba 900)	
10%<	0.72мкм
50%<	1.30мкм
99,9%<	4.59мкм

UA 73280 C2

UA 73280 C2

Приклад V

Об'єми пор, визначені на основі в'язкості (PVa) та об'єми пор класифікованих частинок неорганічного оксиду у сухій дисперсії

Зразок 1 - Водний Гель

Водний гель, що загалом містить 55мас.% летких компонентів, суспендували до досягнення вмісту твердих компонентів 19%. pH встановлювали на рівні 9,6 з допомогою NaOH. Дисперсію подрібнювлаи у чотирилітровому млинку Дрейса (1,5мм скляних кульок) у кількості 1 літр (л)/хвилина у шість пропускань.

Після цього одержану суспензію центрифугували протягом 30 хвилин при 600G, 2000 G або 27000 G. Об'єми пор, одержані на основі в'язкості (PVa), об'єми сухих пор (N_2 BJH порозиметр), а також розподіл розмірів частинок та площі поверхні BET (азотний порозиметр) визначали для вихідної дисперсії, подрібненої дисперсії та для кожної центрифугованої дисперсії. Результати представлені у наведеній далі Таблиці 1.

Зразок 2 - Осаджений Кремнезем

Дисперсію з 11,4% твердих частинок одержували з допомогою осадженого кремнезему FR310 від Degussa. pH дисперсії встановлювали на рівні 9,3, і після цього дисперсію подрібнювали, центрифугували, визначали параметри частинок і тестували у той самий спосіб, що описаний у Прикладі I. Результати наведені у Таблиці 1.

Зразок 3 - Силікагель

Дисперсію з 21,4% твердих частинок одержували з використанням силікагелю Syloid® 63 від Грейса Дейвісона з W. R. Grace & Co.-Conn. Рівень pH дисперсії встановлювали на рівні 9,8.

Після цього дисперсію подрібнювали (за винятком того, що здійснювали 8 пропускань замість 6), центрифугували, визначали параметри частинок і тестували у той самий спосіб, що описаний у Прикладі I. Результати наведені у Таблиці 1.

Зразок 4 - Осаджений Кремнезем

Дисперсію з 8,4% твердих частинок одержували з використанням осадженого кремнезему Zeothix™ 177 від Хубера. Після цього дисперсію подрібнювали (з використанням млинка Netzsch), центрифугували (лише при 2000 G протягом 30 хвилин), визначали параметри частинок і тестували у той самий спосіб, що описаний у Прикладі I. Результати наведені у Таблиці 1.

Зразок 5 - Аерогель

Дисперсію з 18,2% твердих частинок одержували з використанням гелю Genesis™ від Грейса Дейвісона. Рівень pH дисперсії встановлювали на рівні 9,8. Дисперсію подрібнювали у млинку Рейтца (сито 0,016) у три пропускання і після цього подрібнювали ще вісім разу млинку Дрейса. У обидва млинки неорганічний оксид завантажувався у кількості 1 літр/хвилина. Після цього подрібнену дисперсію центрифугували, визначали параметри частинок і тестували у той самий спосіб, що описаний у Прикладі I. Результати наведені у Таблиці 1.

Зразок 6 - Колоїдний Кремнезем

Зразок колоїдного кремнезему Nalco 1140 від Nalco вимірювали і тестували у той самий спосіб, що описаний у Прикладі I. Середній розмір частинки 0,015 мікрон вибраний з літератури у цій галузі техніки. Результати наведені у Таблиці 1.

UA 73280 C2

UA 73280 C2

ТАБЛИЦЯ 1

	% (мас) тв. Комп.	pH	Розмір частинок (Horiba 900), мкм				В'язкість @ (1) 10% тв. комп. 25°C	Одержаний із в'язкості (2) об'єм пор (PVa)	N2 порозиметрія Нейтралізованого/ осушеного продукту		
			10%	50 %	90%	99.90 %	(ср)	($см^3$/г)	SA	PV @ 967 P/Po	PV @ 995 P/Po
Зразок 1 Водний гель											
Вихідна суспензія	18.5	9.6	4.4	8.8	15.8	32.1	1.82	1.31	265	1.163	1.179
Подрібнення у млинку Дрейса	19	9.6	36	.60	1.6	4.2	1.82	1.33	215	0.932	0.936
Подріб. & центриф. 30 хв. @											
600g	17.2	9.4	29	.44	84	2.7	1.83	1.33	230	0.962	0.962
2000g	15.8	9.2	23	.38	71	2.3	1.95	1.47	236	1.051	1.054
27000g	10.1	9.3	.08	11	.15	24	1.93	1.45	252	0.859	0.863
Зразок 2 Осаджений FK310											
Вихідна суспензія	11.4	9.3	3.4	6.6	11.2	21.6	2.41	1.85	330	1.141	1.423
Подрібнення у млинку Дрейса	11/9	9.5	37	.68	1.9	5.4	1.81	1.31	233	0.878	1.118
Подріб. & центриф. 30 хв. @											
600g	7.5	9.8	20	.33	55	1.6	1.88	1.40	288	1.122	1.254
2000g	4.8	9.5	12	.20	36	78	1.80	1.30	268	1.070	1.072
27000g	0.4	9.5	-	-	-	-					
Зразок 3 Кремнезем Syloid@63											
Вихідна суспензія	21.4	9.8	2.5	7.5	16.3	35.7	1.31	48	326	366	368
Подрібнення (Дрейс)	21.5	9.8	26	.66	1.7	4.5	1.41	68	212	298	388
Центриф. 600g	13.6	9.9	24	.37	55	1.2	1.43	72	212	423	572
2000g	6	9.9	11	.16	.24	.45			185	556	716
27000g	0.5										
Зразок 4 Осаджений кремнезем Zeothix 177											
Вихідна суспензія	8.4	9.9	1.5	3.7	7.1	15.6	10.5	3.14	109	408	598
Подріби. (Netzsch)	15.7	9.7	29	.59	4.2		1.83	1.33	130	696	855
Центриф. 2000g	14.6	9.6	0.14	26	50	1.8	1.83	1.33	145	827	956
Зразок 5 Гель Genesis											
Вих. Сусп. (Reitz)	18.2	9.8	6.7	29.4	70.3	143.3	2.25	1.75	267	1.140	1.155
Подрібнення (Дрейс)	18.5	9.8	0.35	0.65	2.4	32.8	2.25	1.75	246	0.968	0.972
Подріб. & центриф. 30 хв. @											
600g	17.5	9.8	0.28	0.48	1.7	6.1	2.25	1.75	266	1.062	1.073
2000g	16.6	9.8	0.20	0.42	1.3	4.0	2.25	1.75	262	0.998	1.003
27000g	13.2	9.8	0.09	0.14	0.26	0.78	-	-	265	0.979	0.985
Зразок 6 Колоїдний кремнезем Nalco 1140	40.8	9.9		(015			1.26	40	155	402	405

1 Інтерпольовано з регресивного аналізу (Фіг. 1)
2 Підраховано на основі даних в'язкості

На Фіг.1 представлені дані для в'язкості та масових фракцій твердих частинок, нанесені на графік для визначення PVa для дисперсій, описаних у Прикладах 1, 2, 3, 4 і 6. На цій фігурі підтверджені результати вимірювань PVa, обчислені з використанням описаних вище методик. Дані для в'язкості та навантаження для дисперсій Зразка 1, центрифугованого при 600G, позначені на Фіг.1 значком (•). Ті ж самі дані для дисперсій Зразків 2 і 3, центрифугованих при 600G, позначені на значками ( ) та (о). Дані для дисперсії Зразка 4 відображають дані для дисперсії, центрифугованої при 2000G, і позначені на Фіг.1 значком (△). Дані для Зразка 6 позначені на Фіг.1 значком (■).

Спади кривих, показаних на Фіг.1, обчислювали із застосуванням регресивного аналізу і з метою визначення значень PVa включали у формулу (3), наведену вище, разом із наведеними нижче додатковими даними.

- H, H_0 визначали з допомогою віскозіметра Брукфілда (Brookfield LVTD) з камерою низької в'язкості з теплоізоляційним кожухом при 25.0-0.1°C та при швидкості зсуву 73,4/сек.

- A для сферичних частинок приймалось за 2,5

- ρ f 1,0г/$см^3$ для води

UA 73280 C2
UA 73280 C2

- ρ s скелетна густина неорганічного оксиду, наприклад 2,1г/см^3 для кремнезему

Приклад VI

Об'єм пор частинок кремнезему, одержаний на основі в'язкості

Зразок 1

Віскозіметр Брукфілда із швидкістю зсуву 73,4сек$^{-1}$, в'язкість (cps), використовували для вимірювання в'язкості у вихідній дисперсії, подрібненій у млинку Дрейса дисперсії та центрифугованій (600 G) дисперсії Зразка 1 (водний гель) Прикладу V, і дані наносили на графік, на одній із вісей якого наведені дані для співвідношення $\frac{\eta}{\eta_0}$, а на другій - масова фракція твердих частинок, де η_0 - в'язкість води. Дані для вихідної (о), подрібненої дисперсії ( ) та центрифугованих дисперсій (Δ) наведені на Фіг.2А. Середній розмір частинок та PVa для кожної із дисперсій відповідно становили 8,8мкм та 1,34, 0,60мкм та 1,33, 0,44 та 1,33.

Зразок 2

В'язкість (cps) вимірювали (використовуючи віскозіметр Брукфілда із швидкістю зсуву 73,4сек$^{-1}$) у вихідній дисперсії, подрібненій дисперсії та центрифугованій (2000 G) дисперсії Зразка 4 (Zeothix™) Прикладу V, і дані наносили на графік, на одній із вісей якого наведені дані для співвідношення $\frac{\eta}{\eta_0}$, а на другій - масова фракція твердих частинок, де H_0 - в'язкість води. Дані для вихідної (о), подрібненої дисперсії ( ) та центрифугованих дисперсій (Δ) наведені на Фіг.2В. Середній розмір частинок та PVa для кожної із дисперсій відповідно становили 3,7мкм та 3,14, 0..59мкм та 1,33, 0,26 та 1,33мкм.

Зразок 3

В'язкість (cps) вимірювали (використовуючи віскозіметр Брукфілда із швидкістю зсуву 73,4сек$^{-1}$) у вихідній дисперсії, подрібненій дисперсії та центрифугованій (600 G) дисперсії, і дані наносили на графік, на одній із вісей якого наведені дані для співвідношення $\frac{\eta}{\eta_0}$, а на другій - масова фракція твердих частинок, де H_0 - в'язкість води. Дані для вихідної (о), подрібненої дисперсії ( ) та центрифугованих дисперсій (Δ) наведені на Фіг.2С. Середній розмір частинок та PVa для кожної із дисперсій відповідно становили 6,6мкм та 1,86, 0..68мкм та 1,31, 0,33 та 1,40мкм.

З Фіг.1 видно, що вихідна, подрібнена та центрифугована дисперсії силікагелю мають приблизно однакову в'язкість і, відповідно, однаковий PVa. Це свідчить про те, що об'єм пор не був якоюсь мірою зменшений внаслідок подрібнення вихідної дисперсії силікагелю. З Фіг.2В і 2С видно, що осаджені кремнеземи згідно з винаходом після подрібнення мають меншу в'язкість порівняно з вихідними кремнеземами при співмірних навантаженнях. Вважається, що це явище зумовлене руйнуванням об'єму пор.

Приклад VII

Збереження об'єму пор під час висушування

Об'єм пор, визначений з допомогою порозиметра N_2 BJH для дисперсій Прикладу VI, співставляли та наносили на графік разом з даними для PVa, визначеними для таких дисперсій. Таке співставлення проілюстроване на Фіг.3. Рівень pH в дисперсіях був встановлений на рівні 6, дисперсії сушили при 105 °С протягом приблизно 16 годин, активували при 350°С протягом двох годин, і об'єм пор визначали з допомогою азотного BJH порозиметра.

Пунктирна лінія (-) - лінія порівняння, де визначений з допомогою BJH об'єм пор дорівнює PVa. Ця лінія відображає те, що пористість не втрачається при висушуванні. Інші дані, наведені на Фіг.3, ідентифікуються у наступній легенді.

• ID (Зразок 1)

o Degussa(Зразок 2)

Δ Huber Zeothix 177 (Нразок 4)

Syloid 63 (Зразок 3)

■ Nalco 1140 (Зразок 6)

B = Вихідна неподрібнена суспензія

M = Подрібнена нецентрифугована дисперсія

6 = Колоїдний верхній шар після центрифугування при 600 G

20 = Після центрифугування при 2000 G

Верхня точка даних - обчислений об'єм пор @.985 P/Po, а нижня точка - об'єм пор, обчислений при 0.967 P/Po.

Дані, наведені для силікагелю Syloid 63 ( ), показують, що дисперсії згідно з винаходом зберігають щонайменше 40% PVa після висушування. Інші дисперсії кремнезему, наприклад ID гель (•), зберігають щонайменше 60% PVa. Ці дані, а також ті дані, які показують, що принаймні 0,5см^3/г пористості становлять пори розміром менше 600Е, свідчать, що така пористість є внутрішньою властивою пористістю, яка менше підпадає під вплив факторів, які впливають на відомі з рівня техніки дисперсії.

Приклад VIII

Глянцеві покриття для паперу - Одержання покриттів з покращеною порівняно з відомими силікагелями глянцевістю

Вихідні матеріали

UA 73280 C2

UA 73280 C2

(а) Одержували дисперсію субмікронних частинок кремнезему з допомогою методики, подібної до описаної у Прикладі I. Загальний вміст твердих частинок у цій суспензії становив 16мас.%. Розмір частинок у цьому зразку був наступним:

Розмір частинок Horiba	
D_{10},мкм	0.193
D_{50},мкм	0.339
D_{90},мкм	0.584
$D_{99.9}$,мкм	1.670

(б) Для порівняння використовували дисперсію силікагелю SYLOID® W300 (Grace Davison), загальний вміст твердих частинок 45мас.%. Середній розмір частинок цього продукту (D_{50}) приблизно становить 8мк.

(в) В якості зв'язуючої речовини використовували латекс (Vinac XX210, неіонний полівінілацетатний латекс, що постачається Air Products).

(г) Субстратом служила традиційна глянцева біла плівка.

Методика: Композиції для покриття одержували із сталим вмістом твердих частинок та співвідношенні кремнезем/зв'язуюча речовина для того, щоб можна було визначити вплив розміру частинок кремнезему на глянцевість плівки. Кремнезем примішували до латексу, і таку композицію наносили у вигляді покриття на білу плівку з допомогою пристрою для нанесення покриттів K. Control Coater і стержня #6. Вологі покриття сушили з допомогою фену, а потім нагрівали у духовці при 80°C протягом 5 хвилин. Вимірювання характеристик глянцевості проводили на листах з покриттям при температурі 20°, 60° і 85° з допомогою вимірювача глянцевості Byk-Garner. Високі значення відповідають високому ступеню глянцевості. Результати представлені у наведеній нижче таблиці.

Можна побачити, що застосування кремнезему із субмікронними частинками давало можливість одержати покриття, глянцевість яких вища, ніж у покриттів, одержаних з використанням кремнезему W300, середній розмір частинок якого становить 8мкм.

Номер зразка	Кремнезем	Тверді частинки у покритті	Кремнезем/ зв'язуюча речовина (мас.)	Глянцевість		
				20°	60°	85°
1	Субмікронний кремнезем	37	0.28	1.3	8.1	32.7
2	Субмікронний кремнезем	32	0.46	1.4	10.3	62.0
3	W300	37	0.28	1.2	4.1	6.0
4	W300	32	0.47	1.2	3.0	4.2

Приклад IX

Скорочення часу, необхідного на висихання, порівняно з непористими колоїдними кремнеземами

Вихідні матеріали:

(а) Дисперсію субмікронних частинок кремнезему одержували з допомогою вологого подрібнення кремнезему W500 при загальному вмісті твердих частинок 18.6% із застосуванням млинка для середовища Netzsch LMZ-11 із середовищем завтовшки 0,6-0,8мм. Рівень pH суспензії був 8,6, а розмір частинок був наступним:

Розмір частинок Horiba	
D_{10},мкм	0.318
D_{50},мкм	0.512
$D_{99.9}$,мкм	3.18

(б) Подрібнену суспензію після цього центрифугували при 1060 G протягом 30 хвилин. Виділений поверхневий шар мав вміст твердих частинок 17,4%, а розмір частинок був наступним:

Розмір частинок Horiba	
D_{10},мкм	0.254
D_{50},мкм	0.403
$D_{99.9}$,мкм	2.334

(в) Nalco 1140 з Прикладу V (Зразок 6) використовували як непористий кремнезем.

Методика:

Композиції для покриття одержували із сталим вмістом твердих частинок та співвідношенні кремнезем/зв'язуюча речовина для того, щоб можна було визначити вплив розміру частинок кремнезему на глянцевість плівки. Для порівняння використовували таку композицію: 100 частин кремнезему, 30 частин полівінілового спирту) [Air Products Airvol 823] і 15 частин закріплювача фарби поліхлориду діалілдиметиламонію) [Calgon CP261LV]. Одержували дисперсії кремнезему з вмістом твердих частинок 17,4% і завантажували у міксер, знижуючи рівень pH до 2.8-3.3 додаванням 1.0M HCl. Після цього додавали Avirol 823, і суміш кремнезем/PVOH перемішували протягом 1-2 хвилин. Зрештою, після розведення водою по краплях додавали закріплювач фарби CP261LV при інтенсивному перемішуванні. Кінцеве значення pH встановлювали на рівні 2.8 і 3.5.

UA 73280 C2

UA 73280 C2

Композицію наносили у вигляді покриття на плівковий субстрат (ICI Melinix #454) з допомогою пристрою для нанесення покриттів K. Control Coater і стержня #8. Вологі покриття сушили з допомогою фену, а потім нагрівали у духовці при 80°C протягом 5 хвилин. Зорова оцінка плівок показувала, що вони не мали ніяких помітних дефектів.

З метою визначення часу, необхідного для висушування чорнила, використовували прінтер Hewlett-Packard 550C для того, щоб надрукувати смугу чорного чорнила вздовж плівкового покриття. Приблизно через 1 хвилину на поверхню, покриту чорнилом, накладали смужку паперу і притискали валком певної маси. Кількість чорнила, яка перебилась із плівки на папір спостерігалась наочно. Проміжок часу, після якого на папері по суті не залишалося слідів чорнила, наведений нижче для кожного із зразків (а) - (в):

Зразок (а) - подрібнений W500:	2хв. < t < 4хв.
Зразок (б) - подрібнений, центрифугований W500:	2хв. < t < 4хв.
Зразок (в) - кремнезем Nalco (непористий):	4хв. < t < 6хв.

Таким чином, плівка висихала через 2-4 хвилини у випадку пористих кремнеземових покриттів, тоді як для висихання покриттів, одержаних з непористого кремнезему, потрібно було більше часу.

Приклад X

Скорочення часу, необхідного для висихання, порівняно з непористими колоїдними кремнеземами

Вихідні матеріали:

Використовувались ті ж самі вихідні матеріали, що і в Прикладі IX.

Методика:

Композиції для покриття одержували із сталим вмістом твердих частинок та співвідношенням кремнезем/зв'язуюча речовина для того, щоб можна було визначити вплив розміру частинок кремнезему на глянцевість плівки. Для порівняння використовували таку композицію: 69 частин кремнезему, 21 частина полівінілового спирту) [Air Products Airvol 325] і 10 частин закріплювача фарби полі(етиленіміно) [BASF Lupasol G35]. Одержували дисперсії кремнезему для кожного зразка з вмістом твердих частинок 17,4% і завантажували у міксер, знижуючи рівень pH до 2.8-3.3 додаванням 1.0M HCl. Після цього додавали Airvol 325, і суміш кремнезем/PVOH перемішували протягом 1-2 хвилин. Зрештою, після розведення водою по краплях додавали закріплювач фарби Lupasol G35 при інтенсивному перемішуванні. Кінцеве значення pH встановлювали на рівні 2.8 і 3.5.

Композицію наносили у вигляді покриття на плівковий субстрат (ICI Melinix #454) з допомогою пристрою для нанесення покриттів K. Control Coater і стержня #8. Вологі покриття сушили з допомогою фену, а потім нагрівали у духовці при 80°C протягом 5 хвилин. Зорова оцінка плівок показувала, що вони не мали ніяких помітних дефектів.

Проміжки часу, необхідні для висушування чорнила, визначались у Прикладі IX і становлять:

Зразок (а) - подрібнений W500:	4хв. < t < 5хв.
Зразок (б) - подрібнений, центрифугований W500:	5хв. < t < 6хв.
Зразок (в) - кремнезем Nalco (непористий):	6хв. < t < 7хв.

Таким чином, плівка висихала через 4-6 хвилини у випадку пористих кремнеземових покриттів, тоді як для висихання покриттів, одержаних з непористого кремнезему, потрібно було більше часу.

Приклад XI

Покращене поглинання

Композиції, що містять подрібнений кремнезем W500, а також подрібнений і центрифугований W500, описаний у Прикладі IX, містять 80 частин пігменту і 20 частин зв'язуючої речовини і наносяться на вініловий субстрат та висушуються в умовах, описаних у Прикладі IX. Покриття знімають із субстрату і визначають пористість з допомогою азотного порозиметра BJH. Визначення об'єму пор показують, що такі покриття мають здатність поглинати чорнило у кількості 10,2см^3 на 10 грам покриття. Можуть бути одержані інші покриття, які мають здатність поглинати чорнило в діапазоні від 3 до 50см^3 на 10 грам покриття, а також в усіх інших діапазонах в межах цього діапазону.

Також композиція і покриття можуть бути одержані з використанням колоїдного матеріалу Nalco, описаного у Прикладі IX. Покриття висушують, видаляють із субстрату, і визначають пористість покриття. Такі покриття мають здатність поглинати чорнило у кількості 2,2см^3 на 10 грам покриття і, як правило, вони мають здатність поглинати чорнило у кількості менше 3см^3 на 10 грам покриття.

Приклад XII

Модифікація дрібного пористого силікагелю оксидом алюмінію Дисперсію, що містить 18% твердих частинок, одержували таким чином.

434г (в якості основи) Syloid 74x6500 диспергували у 1800г деіонізованої води. При інтенсивному перемішуванні додавали 140г хлоргідролу аліюмінію (23мас.% Al_2O_3). Після цього додавали 10см^3 2M NaOH. Цю суміш подрібнювали у вологому стані з допомогою млинка Netzsch LMZ-05 із 0,6-0,8мм середовища SEPR. Дисперсію пропускали через млинок загалом вісім раз із швидкістю 0,6кг/хв. Рівень pH продукту становив 3,2, а розмір частинок був таким:

Розмір частинок Horiba

UA 73280 C2

UA 73280 C2

$D_{10'}$	0.44
$D_{50'}$	1.02
$D_{99,9'}$	7.83

З допомогою аналізатора електрофоретичної рухомості Coulter Delsa 440SX було встановлено, що зета-потенціал для цього зразка становив приблизно +22мВ. Зразок залишали для осадження на один місяць, після чого повторно диспергували, перемішуючи із швидкістю 2000об./хв. протягом 2 хвилин, використовуючи лопатки Коулса діаметром 60мм у контейнері діаметром 118мм, і визначали, що розмір частинок становив:

$D_{10'}$	0.41
$D_{50'}$	1.09
$D_{99,9'}$	17.8

Таким чином, частинки відносно стійкі до необоротної агломерації при такому значенні pH, про що свідчать майже сталі значення D_{50}.

Порівняння з Прикладом XII

Немодифікована дисперсія кремнезему

Порівняно з Прикладом I, якщо дисперсію кремнезему одержують тим самим способом, що описаний вище, без джерела оксиду алюмінію, заряд на поверхні частинок буде негативним. Якщо pH буде встановлено на рівні, близькому до вищеописаних дисперсій (3-4), дисперсії з низьким рівнем pH необоротно желатинуються протягом декількох тижнів.

Приклад XIII

Модифікація дрібнорозділеного пористого силікагелю 3-амінопропілтриетоксисиланом

Дисперсію, що містить 18% твердих частинок, одержували таким чином.

50г (в якості основи) дисперсії дрібного пористого силікагелю Syloid 244 підкислювали (pH= 2.8-3.5) з використанням розчину 1.0N соляної кислоти. В окремому контейнері 2,2мл 0.1N соляної кислоти розводили 3мл деіонізованої води, а потім додавали 0,5г 3-амінопропілтриетоксисилану (Dow Corning Z-6011). Рівень pH продукту становив 2.8-4.5, а розмір частинок, визначений одразу ж після приготування дисперсії, був таким:

Розмір частинок Horiba 900

	Вихідна дисперсіяпористого кремнезему	Оброблені дисперсії пористого кремнезему
$D_{10'}$	0.27	0.27
$D_{50'}$	0.48	0.47
$D_{99,9'}$	5.26	5.30

Зета-потенціал для обробленого зразка становив приблизно +40мВ.

Порівняння з Прикладом XIII

Немодифікована дисперсія кремнезему

Порівняно з Прикладом 2, якщо дисперсію кремнезему одержують тим самим способом, що описаний вище, без додавання 3-амінопропілтриетоксисилану заряд на поверхні частинок буде негативним. Частинки кремнезему також схильні до агломерування, як показали вимірювання розмірів частинок через сім днів після підготовки зразків:

Розмір частинок Horiba 900

	Вихідна дисперсія пористого кремнезему	Оброблені дисперсії пористого кремнезему
$D_{10'}$	7.16	0.28
$D_{50'}$	13.1	0.48
$D_{99,9'}$	314.8	6.14

Таким чином, частинки відносно стійкі до необоротної агломерації при такому значенні pH, про що свідчать майже сталі значення D_{50}. Через чотири тижні необроблений зразок необоротно агломерувався з утворенням гелеподібної маси, тоді як зразок, оброблений силаном, має розподіл розміру частинок, подібний до свіжоприготованих зразків.

Приклад XIV

Композиція для покриття, що вбирає чорнило при струменевому друкуванні, з використанням модифікованої 3-амінопропілтриетоксисиланом дисперсії пористого кремнезему

48.5г дрібної суспензії пористого силікагелю (20.6мас. % твердих частинок) вливали у контейнер, оснащений у верхній його частині мішалкою. Суспензію підкислювали (2.8-3.5) з використанням розчину 1.0N соляної кислоти. В окремому контейнері 2,3мл 0.1N соляної кислоти розводили 6.1мл деіонізованої води, а потім додавали 0,5г 3-амінопропілтриетоксисилану (Dow Corning Z-6011). Розчин силану додавали до вищеописаної суспензії пористого силікагелю. До цієї суміші додавали 30г розчину полівінілового спирту (10мас.% твердих частинок). pH суміші встановлювали на рівні 2.8-3.5 з допомогою 1.0N соляної кислоти. До згаданої суміші додавали розчин, що містить 3.75г 261 ®LV (40мас. %; Calgon Corp.), розведений деіонізованою водою (6.0г).

UA 73280 C2

UA 73280 C2

Рівень pH кінцевого продукту становив 2.8-3.5. На поліетилентерефталатові плівки наносили покриття шляхом осадження вологої плівки завтовшки 100мкм. Після висушування одержане покриття є гладким і глянцевим з дуже хорошими характеристиками друкування з використанням чорнила або пігменту.

Порівняння з Прикладом XIV

Композиція для покриття, що вбирає чорнило при струменевому друкуванні, з використанням немодифікованої дисперсії пористого кремнезему

Порівняно з Прикладом 3, якщо дисперсію кремнезему одержують тим самим способом, що описаний вище, без додавання 3-амінопропілтриетоксисилану, має місце агломерація частинок кремнезему, внаслідок чого одержують гелеподібну композицію, яка розпадається лише при дуже значному зсуві, внаслідок чого одержують покриття з пісчаною текстурою.

Приклад XV

Полімерна модифікація дрібного пористого силікагелю

Дисперсію, що містить 16% твердих частинок, одержували таким чином.

435г (в якості основи) Syloid 221 диспергували у 1800г деіонізованої води. При інтенсивному перемішуванні додавали 100г полімера хлориду діалілдиметиламонію (Calgon CP261LV, poly [dadmac]). Після цього додавали 10см^3 3.5M HCl. Цю суміш подрібнювали у вологому стані з допомогою млинка Netzsch LMZ-05 із 0,6-0,8мм середовища SEPR. Дисперсію пропускали через млинок протягом 45 хвилин із швидкістю 0,67л/хв з рециклізацією подрібненого продукту у живильний резервуар. Рівень pH продукту становив 3,2, а розмір частинок був таким:

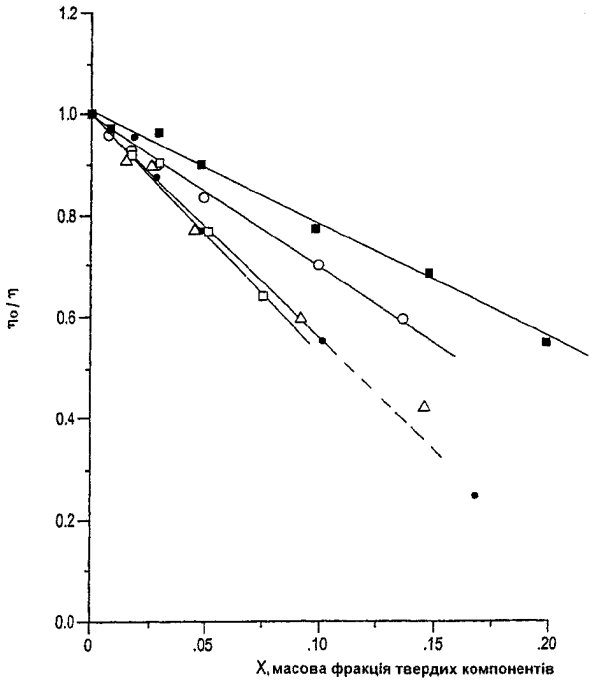
Розмір частинок Horiba 900	
$D_{10'}$	0.35
$D_{50'}$	0.61
$D_{99,9'}$	4.17

Через три тижні розмір частинок цього зразка повторно вимірювали:

Розмір частинок Horiba 900	
$D_{10'}$	0.33
$/D_{50'}$	0.64
$D_{99,9'}$	4.70

Таким чином, частинки відносно стійкі до необоротної агломерації при такому значенні pH, про що свідчать майже сталі значення розміру частинок.

ФІГ. 1



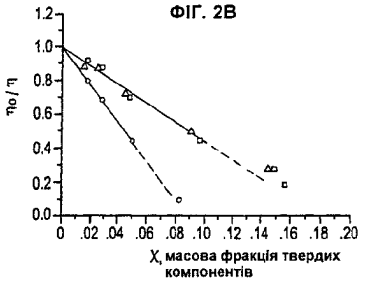
UA 73280 C2

UA 73280 C2

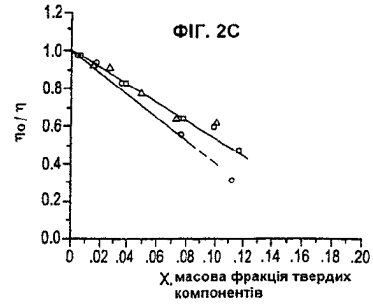
ФІГ. 2A



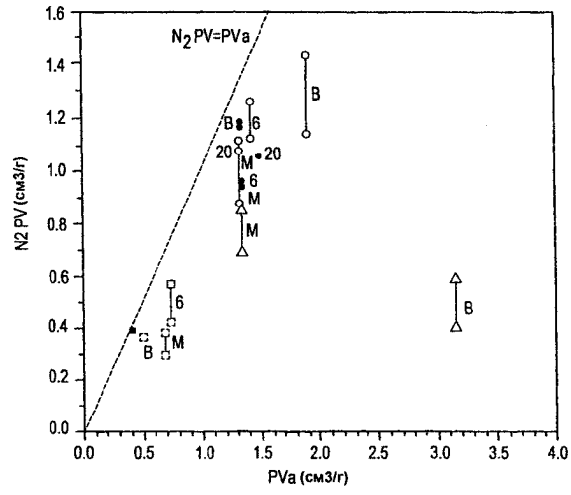
ФІГ. 2B



ФІГ. 2C



ФІГ. 3



Формула винаходу

1. Композиція для покриттів, які вбирають чорнило, що містить:

(а) частинки неорганічного оксиду, які мають:

I) середній розмір в інтервалі від 0,05 до 3 мікрон;

II) таку пористість, що коли водна дисперсія висушена, принаймні 0,5 см ^{3}/г об'єму пор, визначеного з допомогою азотного порозиметра BJH, становлять пори розміром 600 Е або менше; і

(б) зв'язуючу речовину;

причому об'єм пор (PVa) згаданих частинок, визначений на основі в'язкості, становить принаймні 0,5 см ^{3}/г, як визначено з використанням рівняння:

$$Спад = -2{,}5\left(\frac{1}{ps} + PVa\right)pf$$

де *спад* дорівнює приблизно 2,4 або більше, *ps* є скелетною густиною частинок і *pf* є густиною рідкої фази

UA 73280 C2

UA 73280 C2

дисперсійної системи, в яку згадані частинки додаються.

2. Композиція за п. 1, в якій частинками неорганічного оксиду є частинки кремнезему.

3. Композиція за п. 2, в якій частинками кремнезему є частинки осадженого кремнезему або силікагелю.

4. Композиція за п. 3, в якій частинки кремнезему після висушування мають пористість, при якій щонайменше 0,7 $см^3$/г об'єму пор становлять пори розміром 600 Е або менше.

5. Композиція за п. 4, в якій частинками кремнезему є частинки силікагелю.

6. Композиція за п. 1, в якій пористими частинками є частинки кремнезему.

7. Композиція за п. 6, в якій пористі частинки мають об'єм пор, визначений на основі в'язкості, в інтервалі приблизно від 0,5 до 1,5 $см^3$/г.

8. Композиція за п. 6, в якій пористі частинки мають об'єм пор, визначений на основі в'язкості, в інтервалі приблизно від 1,0 до 1,5 $см^3$/г.

9. Композиція згідно з п. 1, що містить 1 - 80 мас. % частинок неорганічного оксиду.

10. Композиція за п. 9, яка містить частинки силікагелю, і частинки мають пористість після висушування, в яких щонайменше 0,7 $см^3$/г об'єму пор становлять пори розміром 600 Е або менше.

11. Композиція за п. 1, в якій масове співвідношення компонентів (а) і (б) становить приблизно від 1:1 до 4:1.

12. Композиція за п. 1, в якій масове співвідношення компонентів (а) і (б) становить приблизно від 1:1 до 1:50.

13. Композиція за п. 1, в якій компонент (б) вибраний з групи, яка включає полівініловий спирт, полівінілацетат, похідні целюлози, полівінілпіролідон, оксиди крохмалю, модифіковані крохмалі, желатини, полімери акрилової кислоти та суміші двох чи більшої кількості названих компонентів.

14. Композиція за п. 1, яка додатково містить закріплювач фарби.

15. Композиція за п. 14, в якій закріплювачем фарби є іонний полімер.

16. Композиція за п. 15, в якій іонним полімером є поліетиленімін або хлорид діалілдиметиламонію.

17. Композиція за п. 1, в якій пористі частинки неорганічного оксиду є частинками силікагелю, які мають зета-потенціал принаймні +20 мВ.

18. Композиція за п. 17, в якій частинки силікагелю мають зета-потенціал принаймні +40 мВ.

19. Композиція за п. 17, в якій частинки силікагелю модифіковані елементом групи, що включає глинозем, катіоновмісний силан та іонний полімер.

20. Композиція за п. 1, в якій *спад* є в інтервалі від 2,4 до 10,0.

21. Композиція за п. 1, в якій принаймні 40% згаданого об'єму пор, визначеного з в'язкості згаданої дисперсії, має властивість зберігатися після висушування згаданої дисперсії.

Офіційний бюлетень "Промислоава власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2005, N 7, 15.07.2005. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

UA 73280 C2

UA 73280 C2